



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΛΑΔΑ  
ΚΑΙ ΗΠΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ RIETVELD**

**ΤΣΟΥΒΑΛΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΑΜ:2011020067**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)**

**ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΣΤΡΑΤΑΚΗΣ (ΔΙΔΑΚΤΩΡ, ΕΔΙΠ)**

**ΧΑΝΙΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2019**

## Ευχαριστήριες Αναφορές

Η παρούσα διπλωματική δε θα μπορούσε να έχει πραγματοποιηθεί χωρίς την καθοδήγηση και τη βοήθεια διαφόρων ατόμων, που με τον ένα ή τον άλλο τρόπο, προσέφεραν την πολύτιμη στήριξη τους στην προετοιμασία και την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω ειλικρινά και θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας εργασίας Καθηγητή Γεώργιο Χριστίδη ο οποίος αρχικά μου έδωσε τη δυνατότητα να πραγματοποιήσω την εργασία αυτή και στην συνέχεια με καθοδήγησε με τις πολύτιμες συμβουλές αλλά και με τις καίριες παρατηρήσεις του σε όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της.

Επιπλέον θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην κ. Παγώνα Μακρή για την συμβολή της στην επεξεργασία του κειμένου αλλά και για τη βοήθεια της στις πειραματικές διαδικασίες όπως καις την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

Τέλος οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και τους φίλους μου που με στήριξαν στην πορεία μου στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Σε αυτούς, που με την καθημερινή τους συμπαράσταση, την υπομονή τους και την θετική τους σκέψη, συνέβαλαν στην εκπλήρωση του στόχου μου, αφιερώνεται η εργασία αυτή.

## Περίληψη

Η ποσοτικοποίηση των αναλυτικών αποτελεσμάτων, παίζει σημαντικό ρόλο στο χαρακτηρισμό ενός υλικού και στην περαιτέρω ανάπτυξη των εφαρμογών του. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, μελετήθηκε η συμμετοχή των διαφόρων ορυκτών φάσεων σε μπεντονίτες από την Ελλάδα και την Αμερική, με τη χρήση της αναλυτικής μεθόδου της περιθλασιμετρίας των ακτίνων-X (XRD), σε συνδυασμό με τη μέθοδο Rietveld. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων εκτιμήθηκαν ποιοτικά και ποσοτικά με τη χρήση των λογισμικών EVA και Autoquan. Με βάση την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων οι μπεντονίτες από την Ελλάδα, περιέχουν ποσοστά σμεκτίτη που ξεπερνούν το 90%, και μπορούν να χαρακτηρισθούν σαν υψηλής καθαρότητας, καθώς περιέχουν μόνο 5 ορυκτές φάσεις. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τους ελληνικούς μπεντονίτες καλύτερους για εφαρμογές μεταλλουργίας, γεωτρήσεων και κεραμικής από τα εξετασθέντα δείγματα με προέλευση τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.

**Λέξεις Κλειδιά:** Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X, Μπεντονίτης, Σμεκτίτης, Μέθοδος Rietveld

## Abstract

The quantification of analytical results is crucial for material characterization and further development of applications. In the framework of the present dissertation, the partitioning of different mineral phases in Greek and American bentonites, was investigated by the means of X-ray diffraction (XRD), combined with the Rietveld method. The results, were both qualitatively and quantitatively evaluated with the utilization of EVA and Autoquan software packages. The interpretation of the experimental results, pointed that Greek bentonites, contain over 90% smectite, and can be characterized as high purity materials, as they contain only 5 mineral phases. These properties make Greek bentonites more suitable for industrial application related with metallurgy, drilling and ceramics, compared with the studied samples from the United States of America.

**Keywords:** X-Ray Diffraction, Bentonite, Smectite, Rietveld method

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 - Μπεντονίτης .....	9
1.1 Βασικά Χαρακτηριστικά .....	9
1.2 Ταξινόμηση Μπεντονιτών .....	10
1.2.1 Ταξινόμηση βάσει χαρακτηριστικών δημιουργίας.....	10
1.2.2 Κατηγοριοποίηση βάσει Ικανότητας Διόγκωσης .....	11
1.3 Ιδιότητες Μπεντονιτών .....	11
1.3.1 Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής .....	12
1.3.2 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων.....	13
1.3.3 Ενυδάτωση και Ικανότητα Διόγκωσης .....	13
1.3.4 Μέγεθος Κρυσταλλιτών και Ειδική Επιφάνεια .....	14
1.3.5 Κolloειδείς Ιδιότητες .....	15
1.3.6 Συνδετική Ικανότητα .....	16
1.3.7 Υψηλή Διασπαρτότητα και Ικανότητα Αιώρησης.....	16
1.4 Εφαρμογές Μπεντονίτη .....	16
1.4.1 Σφαιροποίηση Σιδηρομεταλλεύματος .....	17
1.4.2 Έργα Πολιτικού Μηχανικού .....	17
1.4.3 Χυτήρια Μετάλλου .....	18
1.4.4 Πόλφοι Γεωτρήσεων.....	18
1.4.5 Χαρτοβιομηχανία.....	19
1.4.6 Λεύκανση και Αφαίρεση Ρύπων.....	19
1.4.7 Απορροφητική Άμμος Υγιεινής Κατοικιδίων.....	20
1.4.8 Αποξηραντικά Μέσα.....	20
1.4.9 Μελλοντικές Τάσεις.....	20
1.5 Παγκόσμια Κοιτάσματα Μπεντονίτη .....	21
1.6 Κοιτάσματα Μπεντονίτη στην Ελλάδα .....	22
Κεφάλαιο 2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X (XRD).....	25
2.1 Εισαγωγή .....	25
2.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός ανάλυσης XRD.....	26
2.3 Μέτρηση Ανακλάσεων .....	27
2.4 Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων .....	28
2.5 Ποσοτική ανάλυση φάσεων-Ανάλυση πλήρους ακτινογραφήματος .....	28

2.6 Μέθοδος RIETVELD .....	29
2.6.1 Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο RIETVELD .....	32
2.6.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα της μεθόδου RIETVELD .....	33
2.7 Προβλήματα προετοιμασίας δείγματος .....	34
2.8 Ποσοτικός προσδιορισμός με βάση τους Συντελεστές Έντασης (RIR) .....	36
2.9 Ποσοτικός προσδιορισμός με προσθήκη προτύπου .....	38
2.10 Ποσοτικός προσδιορισμός με προσθήκη εσωτερικού προτύπου .....	38
2.11 Αποτελέσματα Θεωρητικής Ανάλυσης .....	39
Κεφάλαιο 3 Ερευνητικό Μέρος.....	41
3.1 Εισαγωγή .....	41
3.2 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων – X (XRD).....	41
3.3 Πρόγραμμα AutoQuan .....	42
Κεφάλαιο 4 Προετοιμασία Δειγμάτων Και Αποτελέσματα .....	47
4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων .....	47
4.2 Αποτελέσματα .....	49
Συμπεράσματα – Συζήτηση - Προτάσεις .....	66
5.1 Συμπεράσματα- Συζήτηση.....	66
5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα .....	67
Βιβλιογραφία .....	68
Παράρτημα .....	56

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1 - Σύνολο παραγωγής μπεντονίτη στην Ελλάδα σε τόνους - έτη 2010 έως 2013 .....	24
Πίνακας 1.2 - Εξορυκτική βιομηχανία στην Ελλάδα Μπεντονίτη (πρωτογενές υλικό) ....	24
Πίνακας 4.1 - Κωδικοί και περιοχές προέλευσης δειγμάτων που εξετάσθηκαν .....	48
Πίνακας 4.2 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων AG 1.1, AG 1.2, AG 2.1, AG 4.3, AG 4.7, AG 13.5, AG 15.8, AG 5.5, AG 5.6 .....	50
Πίνακας 4.3 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων AG 5.7, AG 5.8, AG 5.9, AG 5.10, AG 5.11, AG 10.5, AG 10.6, AG 10.7, AG 10.8 .....	51
Πίνακας 4.4 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων AG 10.9, AG 10.10, AG 11.12, BCHY P2026, 10TH BED1, 10TH BED 2, BCLY P2026, D7C, D7F .....	52
Πίνακας 4.5 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων GRAY KIMOLOS, BELLE FOURCHE, BNLY P995, BNLY P2004, DBED, M1-AGERIA, M2-ZOULIAS, M3-KOUFI, M4-AG.IR .....	53
Πίνακας 4.6 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων M5-AGERIA, M9-ZOULIAS, M10-A.HOR., M12-A.HOR, M14, M17, M18, RUSTY BED, SAZ-1 .....	54
Πίνακας 4.7 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων TRO.B, YE.KI, YCMY P2026, YNHY P995 .....	55

## Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1 - Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων και συμβολή των εντάσεων στις γωνίες ΘΗ1 και ΘΗ2 .....	30
Διάγραμμα 2.2 - Τελική ένταση με διαφορετικές επιλογές σημείων αρχής-τέλους μέτρησης κορυφών.....	35
Διάγραμμα 2.3 - Μέγιστες τιμές του Si με χρήση ακτινοβολίας Cr .....	36
Διάγραμμα 2.4 - Το εύρος των RIR ως αποτέλεσμα του ελέγχου σάρωσης.....	38
Διάγραμμα 4.1 - Ακτινοδιαγράμματα από δείγματα μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος.....	58

Διάγραμμα 4.2 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος.....	59
Διάγραμμα 4.3 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος.....	59
Διάγραμμα 4.4 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος.....	60
Διάγραμμα 4.5 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος.....	60
Διάγραμμα 4.6 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς και Αγίας Ειρήνης, Μήλος.....	61
Διάγραμμα 4.7 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονίτη από το Wyoming (U.S.A.).	61
Διάγραμμα 4.8 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονίτη από το Wyoming (U.S.A.).	62
Διάγραμμα 4.9 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από το Wyoming και το προφίλ Τρογαλάς της Μήλου.....	62
Διάγραμμα 4.10 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Κίμωλος και Belle Fourche των ΗΠΑ .....	63
Διάγραμμα 4.11 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Αγγεριά-Ζούλιας.....	63
Διάγραμμα 4.12 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Κουφή..	64
Διάγραμμα 4.13 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Α. Χωρίο .....	64
Διάγραμμα 4.14 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από το Wyoming των ΗΠΑ .....	65

## Λίστα εικόνων

Εικόνα 1.1 - Η τοποθεσία FortBenton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α.....	9
Εικόνα 1.2: Ορυχείο μπεντονίτη στη Αγγεριά της Μήλου. ....	23
Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της περίθλασης των ακτινών-Χ, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg. ....	26
Εικόνα 2.2 - Εσωτερική διάταξη περιθλασιμέτρου ακτινών-Χ .....	27
Εικόνα 3.1 - Περιθλασίμετρο ακτινών-Χ του Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.....	42

Εικόνα 3.2 - Παράθυρο διαχείρισης βάσεων δεδομένων έργων, γενική επιλογή έργων ...	43
Εικόνα 3.3 - Παράθυρο διαχείρισης φάσεων .....	44
Εικόνα 3.4 - Παράθυρο παραμετροποίησης φάσεων .....	44
Εικόνα 3.5 - Οι παράμετροι κρυσταλλικού πλέγματος χρησιμεύουν για την εισαγωγή και την απεικόνιση των παραμέτρων πλέγματος και το κατώτερο και το ανώτερο όριο του υπολογισμού της εκλέπτυνσης .....	45
Εικόνα 3.6 - Οι παράμετροι PO και S / M του καταλόγου χρησιμεύουν για την εισαγωγή και την εμφάνιση των παραμέτρων για προτιμώμενο προσανατολισμό, μέγεθος κρυσταλλίτη και μικροπαραμόρφωση .....	45
Εικόνα 3.7 - Ο πίνακας καταχωρήσεων Ατομικές Παράμετροι χρησιμεύει για την εισαγωγή και την απεικόνιση παραμέτρων που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της φάσης. ....	46
Εικόνα 3.8 - Παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης.....	46

## **Εισαγωγή**

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η ποσοτική ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των πεντονιτών με περιθλασιμετρία ακτίνων-X με τη μέθοδο Rietveld.

Η διπλωματική περιλαμβάνει πέντε ενότητες-κεφάλαια. Τα δύο πρώτα κεφάλαια περιγράφουν θεωρητικά το ζήτημα και βασίζονται σε βιβλιογραφικές αναφορές προγενέστερων ερευνών. Πιο συγκεκριμένα τα δύο πρώτα κεφάλαια δίνουν ένα κρυσταλλογραφικό και μαθηματικό υπόβαθρο της μεθόδου Rietveld και πρακτική γνώση των σύγχρονων πακέτων λογισμικού Rietveld.

Το τρίτο και τέταρτο κεφάλαιο επικεντρώνονται στην πειραματική διαδικασία, τη μέθοδο και τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Όσον αφορά την πειραματική ανάλυση, η μέθοδος Rietveld επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών ενώσεων που περιέχονται στο πέτρωμα. Προσδιορισμός του άμορφου, υλικού είναι εφικτός με προσθήκη εσωτερικού προτύπου.

Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της μελέτης.



# Κεφάλαιο 1 - Μπεντονίτης

## 1.1 Βασικά Χαρακτηριστικά

Η πρώτη αναφορά του όρου μπεντονίτης έγινε από τον Knight (1898), με σκοπό τον χαρακτηρισμό στρωματόμορφων σχηματισμών, πλούσιων σε σαπωνώδες, αργιλικό υλικό, μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα, Κρητιδικής και Τριτογενούς ηλικίας, προερχόμενων από εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού. Ο μεταγενέστερος ορισμός των Ross & Shannon (1926), χαρακτηρίζει σαν μπεντονίτη ένα πέτρωμα, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα αργιλικό ορυκτό, το σμεκτίτη, ο οποίος προέρχεται από αφυέλωση ηφαιστειακής υέλου, η οποία αποτελεί ουσιώδες συστατικό ποικίλων ηφαιστειακών λιθολογιών. Το μητρικό πέτρωμα εκτός της υέλου, συνίσταται κυρίως από κρυστάλλους Κ-άστριων (κυρίως σανίδινο και ολιγόκλαστο), πλαγιόκλαστον, βιοτίτη, χαλαζία, πυρόξενων και ζirkόνιου. Ο πιο πλήρης ορισμός του μπεντονίτη, ως βιομηχανικό πέτρωμα (Wright, 1968), αναφέρεται σε μια άργιλο, αποτελούμενη κυρίως από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κύριο αντιπρόσωπο τον μοντμοριλλονίτη, ανεξάρτητα από το μηχανισμό γένεσής του. Η ονομασία προήλθε από την τυπική τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου ανακαλύφθηκε και ξεκίνησε να εξορύσσεται (Knight, 1898; Christidis, 1992).



Εικόνα 1.1 - Η τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α  
<http://www.fortbentonchamber.org>

## **1.2 Ταξινόμηση Μπεντονιτών**

Η ταξινόμηση των μπεντονιτών γίνεται με βάση τον τρόπο γένεσης αυτών καθώς επίσης και με την ικανότητα διόγκωσής τους, όταν είναι ενυδατωμένοι ή όταν προστίθεται σε αυτούς νερό. (Καντηράνης, 2005)

### **1.2.1 Ταξινόμηση βάσει χαρακτηριστικών δημιουργίας**

Ως προς την ταξινόμηση με τον τρόπο γένεσης διακρίνουμε τις ακόλουθες κατηγορίες

#### **Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου**

Αποτελεί τον πιο συνήθη τρόπο γένεσης των μπεντονιτών. Στους μπεντονίτες αυτούς, συναντώνται τεμάχια ηφαιστειακού γυαλιού ή άλλων μορφών ηφαιστειακής τέφρας και χαρακτηριστικά μη αργιλικά ορυκτά πυριγενούς προέλευσης. Σε διάφορες θέσεις παρατηρείται βαθμιαία μετάβαση του κοιτάσματος σε γειτονικά στρώματα μη εξαλλοιωμένης τέφρας ή τόφφων. Σε κάποιες περιπτώσεις που λείπουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά, καθίσταται πιθανός αυτός ο τρόπος γένεσης λόγω του ευρύτερου γεωλογικού πλαισίου. Υπάρχουν, βέβαια και κάποιες περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν στην περιοχή ενδείξεις ηφαιστειακής δραστηριότητας, παρόλα αυτά βάσει άλλων παραγόντων (π.χ. χημισμού), πιθανολογείται ο εν λόγω μηχανισμός γένεσης. (Αντωνανάς, 2015)

#### **Υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου**

Διακρίνεται σε δύο κατηγορίες :

1. Εξαλλοίωση όπου η ενεργειακή πηγή για τη θέρμανση του νερού βρίσκεται σε μεγάλο βάθος και συνδέεται με μία μαγματική διείσδυση. Είναι αποτέλεσμα κυκλοφορίας ρευστών μέσω ασυνεχιών στο πέτρωμα.
2. Εξαλλοίωση όπου την ενεργειακή πηγή αποτελεί το ίδιο το πυριγενές πέτρωμα καθώς ψύχεται. Η ψύξη του μητρικού πετρώματος διατηρεί ένα υδροθερμικό σύστημα που οδηγεί στην εξαλλοίωση (Λύτρα, 2016).

#### **Δημιουργία ιζημάτων πλούσια σε σμεκτίτη**

Κατά τον τρόπο αυτό δεν απαιτείται κατά ανάγκη η ύπαρξη πυριγενούς ή ηφαιστειογενούς μητρικού πετρώματος. Σαν μηχανισμός απαντάται σε περιοχές με ξηρό κλίμα. Τα ιζηματογενή κοιτάσματα μπεντονίτη περιέχουν τριοκταεδρικούς σμεκτίτες

(σαπωνίτης και στιβενσίτης) σε συνήθως μικρές περιεκτικότητες επομένως η ποιότητα τους είναι κατώτερη(Χριστίδη, 1993).

Τα μπεντονικά κοιτάσματα απαντούν στην φύση ως στρωματοειδή, στρωματοκαθοριζόμενα ή κοιτάσματα ακανόνιστου σχήματος γύρω από τεκτονικές δομές (π.χ. ρήγματα). Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη χαρακτηρίζονται από φυσικοχημικές διαφοροποιήσεις στην σύσταση τους. Συνήθως, εμφανίζονται υπό μορφή φακών και έχουν πάχος λίγο μέτρων (ClemandDoehler, 1961). Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων γίνεται με την μέθοδο ανοικτής εκσκαφής. Τα στείρα ορυκτά πρέπει να αφαιρεθούν προσεκτικά, ώστε να μην μολυνθεί το κοιτάσμα από τα υπερκείμενα στρώματα. Ο εξορυγμένος μπεντονίτης έχει περιεχόμενη υγρασία 10-25 %. Ακολουθεί η ξήρανση, η λειοτρίβηση του υλικού καθώς και η ενεργοποίηση του στην περίπτωση των ασβεστούχων μπεντονίτων. Η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει είτε εν ξηρό είτε εν υγρό. Η τελική υγρασία που πρέπει να έχει το υλικό είναι 15%.

### **1.2.2 Κατηγοριοποίηση βάσει Ικανότητας Διόγκωσης**

Μια πιο εμπορική κατηγοριοποίηση των φυσικών μπεντονιτών γίνεται και με την ικανότητα διόγκωσής τους, όταν είναι ενυδατωμένοι ή όταν προστίθεται σε αυτούς νερό. Συγκεκριμένα, διακρίνονται σε:

#### **Διογκούμενοι (τύπος Wyoming) ή νατριούχοι μπεντονίτες**

Αυτού του είδους οι μπεντονίτες έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν, το νάτριο, και χαρακτηρίζονται από την ικανότητα προσρόφησης μεγάλης ποσότητας νερού. Σε περίσσεια νερού σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος (gel) (IMA, 2015).

#### **Μη διογκούμενοι ή ασβεστούχοι μπεντονίτες**

Αυτού του είδους οι μπεντονίτες έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν, το ασβέστιο ή το μαγνήσιο. Σε περίσσεια νερού καθιζάνουν με μεγάλη ταχύτητα, ενώ μερικοί από αυτούς διογκώνονται λίγο περισσότερο από ότι μια κοινή άργιλος.

## **1.3 Ιδιότητες Μπεντονιτών**

Οι μπεντονίτες λόγω μερικών σημαντικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται ευρέως για διάφορες χρήσεις. Οι ιδιότητες αυτές καθορίζονται από τα εξής χαρακτηριστικά (Μακρή, 2011):

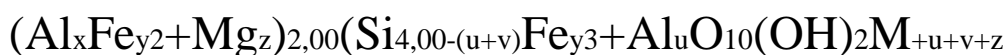
- Τα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη
- Το φορτίο κρυσταλλικής δομής
- Το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών
- Τη περίσσεια των αρνητικών φορτίων
- Τη ποικιλία ως προς τη χημική τους σύσταση
- Τη μεγάλη χημικά ενεργή ειδική επιφάνεια
- Την αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις
- Τη ποικιλία των ανταλλάξιμων κατιόντων

Οι ιδιότητες που έχουν κύριο ρόλο στις βιομηχανικές εφαρμογές παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

### 1.3.1 Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής

Το αρνητικό φορτίο που παρουσιάζεται λόγω τωنيοντικών υποκαταστάσεων στην τετραεδρική και οκταεδρική θέση του πλέγματος τους είναι μία από τις κυριότερες καθώς και σπουδαιότερες ιδιότητες των σμεκτιτών. Ο προσδιορισμός του μπεντονίτη πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στις τεχνολογικές εφαρμογές καθώς η κατανομή του φορτίου επηρεάζει τις εφαρμογές του. Επίσης πρέπει να υπάρχει και σύνδεση με τον τρόπο δημιουργίας των κοιτασμάτων μπεντονίτη καθώς και με τη δημιουργία των μοντοριλλονιτών.

Ο μοντοριλλονίτης υπάγεται στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες οι οποίοι έχουν θεωρητικό χημικό τύπο οποίος είναι:



όπου M <sub>+</sub>αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Mg, Ca, Na και K).

Οι Weiss&Kantner ήταν οι πρώτοι οι οποίοι προσπάθησαν να εκτιμήσουν την πυκνότητα του φορτίου. Η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου είναι μια ευρέως γνωστή μέθοδος για το προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) των αργιλικών στρωμάτων. Χρησιμοποιείται ακόμα και σε δείγματα τα οποία περιέχουν πολλά ορυκτά. Ένας άλλος τρόπος προσδιορισμού του φορτίου κρυσταλλικής δομής σε αργιλικά δείγματα γίνεται με χημικές αναλύσεις με ικανή και αναγκαία συνθήκη την ύπαρξη ενός και μόνο αργιλικού ορυκτού στο δείγμα. Τέλος μια νέα μέθοδος έχει κάνει την εμφάνιση της στο προσδιορισμό

του ΦΚΔ αυτή των Christidis&Eberl (2003), όπου οι σμεκτίτες έχουν κορεστεί με K και εκτίθενται σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης.

### **1.3.2 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων**

Η ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε δεδομένο pH ονομάζεται ιοντοεναλλακτική ικανότητα αργιλικών ορυκτών και εκφράζεται σε χιλιοισοδύναμα (meq)/100gr ξηρού αργίλου. Το άθροισμα των φορτίων από τους θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων και από τη δομική αντικατάσταση στην οκταεδρική και τετραεδρική στιβάδα μας δίνει την ιοντοεναλλακτική ικανότητα ή αλλιώς (cation exchange capacity CAC). Έτσι παρουσιάζεται στα άκρα των κρυστάλλων μεταβλητό φορτίο, του οποίου η τιμή μεταβάλλεται σε σχέση με τη φύση του διαλύματος.

Τα ανταλλάξιμα ιόντα έχουν καίρια σημασία στην εμπορική εκμετάλλευση των σμεκτιτικών αργίλων. Σμεκτίτες με κεντρικό ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο έχουν τη μεγαλύτερη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων καθώς και υψηλό βαθμό διασποράς, διότι το νάτριο επιτρέπει την ανάπτυξη προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες. Από την άλλη πλευρά ίδιας χημικής συμπεριφοράς σμεκτίτες αλλά με άλλο κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν όπως το μαγνήσιο με πλήρη ενυδάτωση εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης. Η ποιότητα αλλά και η ποσότητα των ανταλλάξιμων ιόντων καθορίζεται από το μητρικό πέτρωμα, όταν η γένεση του προέρχεται από εξαλλοίωση ή συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα όταν ο σχηματισμός οφείλεται σε ιζηματογένεση. Επίσης τα ανταλλάξιμα ιόντα σε σμεκτίτες, οι οποίοι προέρχονται από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού σε θαλάσσιο περιβάλλον επηρεάζονται και από τα ιόντα των διαλυμάτων των πόρων (Αντωνάρας, 2015).

### **1.3.3 Ενυδάτωση και Ικανότητα Διόγκωσης**

Οι σμεκτιτικοί άργιλοι όσο αφορά το βαθμό ενυδάτωσης και τη διογκωσιμότητά τους επηρεάζονται κυρίως από τρεις παράγοντες

A) Το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος

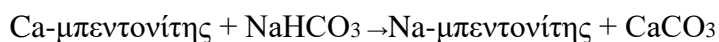
B) Το φορτίο και το μέγεθος των κατιόντων

Γ) Το μέγεθος και την κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής των πυριτικών φύλλων.

Ο ενδοστρωματικός χώρος των σμεκτιτών ενυδατώνεται σε διάφορα στάδια. Σε υψηλά επίπεδα υγρασίας και σε αντιστοιχία με το ανταλλάξιμο ιόν, γίνεται από ένα έως τέσσερα

στρώματα προσρόφησης νερού. Στις αργίλους με ανταλλάξιμο ιόν ασβέστιο και μαγνήσιο, πραγματοποιείται γρήγορη προσρόφηση νερού μέχρι το σημείο υδαρότητας. Αντίθετα το προσροφήσιμο νερό είναι μεγαλύτερο του ορίου υδαρότητας στους νατριούχους/λιθιούχους σμεκτίτες. (Αντωναράς, 2015)

Οι φυσικοί σμεκτίτες διακρίνονται από διογκούμενοι ως μη διογκούμενοι σύμφωνα με την ικανότητα διόγκωσης. Το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος καθώς και ο τύπος του σμεκτίτη αποτελούν τα κριτήρια για την ικανότητα διόγκωσης. Ευαίσθητοι στη διόγκωση σε υγρό περιβάλλον με υδατικά διαλύματα με μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών είναι οι νατριούχοι-λιθιούχοι μπετονίτες. Με αντικατάσταση του ανταλλάξιμου ιόντος από ασβέστιο ή μαγνήσιο σε νάτριο και οι μη διογκούμενοι σμεκτίτες μπορούν να μετατραπούν σε διογκούμενοι μέσω της αλκαλικής ενεργοποίησης:



Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται στη βιομηχανία, ειδικά στην Ευρώπη γιατί τα κοιτάσματα φυσικών νατριούχων μπετονιτών είναι σπάνια. Με την ενεργοποίηση επιτυγχάνεται αύξηση της ενυδάτωσης, αύξηση της διόγκωσης, της αντοχής σε εφελκυσμό εν υγρώ και της θερμικής αντοχής.

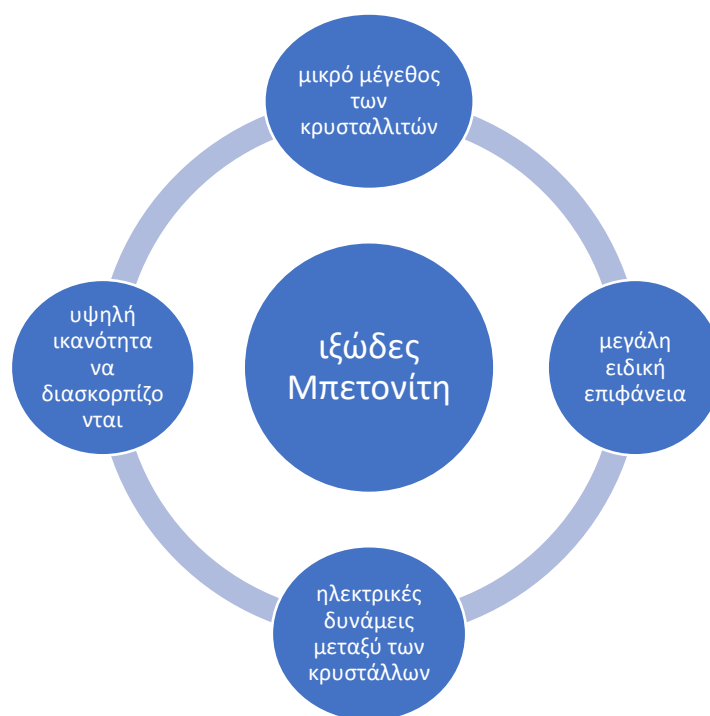
### **1.3.4 Μέγεθος Κρυσταλλιτών και Ειδική Επιφάνεια**

Οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι κυμαίνονται μεταξύ 0,2 και 2 μm με μέσο μέγεθος περίπου 0,5 μm. Όσον αφορά την μορφολογία των μεμονωμένων κρυστάλλων είναι χωρίς συγκεκριμένο σχήμα και σε σπάνια μορφή είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί ελασματοειδής ή οωειδείς. Οι φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων μπορούν να επηρεαστούν σημαντικά από την κρυσταλλική μορφή και τα χαρακτηριστικά των σμεκτιτικών συσσωματώσεων που σχηματίζονται (Grim, 1962; Grim & Güven, 1978; Güven, 1988). Αξιοσημείωτο είναι ότι οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι σμεκτίτην διασκορπίζονται στο νερό, τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα. Η ειδική επιφάνεια των σμεκτιτών παρουσιάζει ανάλογη σχέση εξάρτησης με το βαθμό απολέπνωσης των φυλλαρίων του μοντμοριλλονίτη. Αυτό εμφανίζεται ως αποτέλεσμα διότι κατά την ανάπτυξη αλληλοσυνδέονται οι κρύσταλλοι και σχηματίζουν ημι-κρυστάλλους και εν συνέχεια είναι δύσκολο να χωριστούν εκτός και αν η δύναμη συνάφειας τους δεν είναι ισχυρή. Οι διαφορές μεγέθους των συσσωματώσεων είναι άκρως σημαντικές διότι βοηθούν στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους όπως την ιοντοεναλλαγή, το ιζώδες και την απώλεια κατά την διήθηση.

Το μικρότερο πραγματικό μέγεθος κρυστάλλου και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου-νερού εμφανίζουν οι φυσικοί σμεκτίτες όπου δισθενή κατιόντα, αντικαθιστώνται από μονοσθενή (Güven, 1992).

### 1.3.5 Κολλοειδείς Ιδιότητες

Διασκορπισμός και διαχωρισμός των κρυσταλλιτών προκαλείται όταν σμεκτιτικοί άργιλοι λόγω των χημικών τους ιδιοτήτων και της ενυδάτωσης, έρθουν σε επαφή με το νερό. Οι κρυσταλλίτες λόγω του μικρού τους μεγέθους αιωρούνται στο νερό και λόγω της δημιουργίας ηλεκτρικού δυναμικού απωθούνται μεταξύ τους. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα κολλοειδές σύστημα. Οι νατριούχοι μπετονίτες οφείλουν το ιξώδες του σε:



Υψηλό ιξώδες με θιξοτροπική συμπεριφορά (μετάπτωση από κατάσταση πηκτώματος (gel) σε κατάσταση αιωρήματος (sol)) λόγω των μεγάλων ποσοτήτων ανταλλάξιμου νατρίου παρουσιάζουν οι φυσικοί νατριούχοι μπετονίτες, ο εκτορίτης, ο σαπωνίτης καθώς και οι ενεργοποιημένοι με νάτριο μπετονίτες. Αντιθέτως χαμηλό ιξώδες και μη θιξοτροπική συμπεριφορά παρουσιάζουν οι ασβεστούχοι-μαγνησιούχοι σμεκτίτες (Αντωναράς, 2015).

### **1.3.6 Συνδετική Ικανότητα**

Η ευρεία χρήση του μπεντονίτη στην σφαιροποίηση προϊόντων και στη μεταλλουργία οφείλεται στην συνδετική του ικανότητα. Με μεγάλη αντοχή στη συμπίεση κατά την ενυδάτωση του υλικού και μικρή αντοχή κατά τη ξήρανση του παρουσιάζονται οι νατριούχοι μπεντονίτες. Αντίθετα με μέτρια αντοχή στη συμπίεση κατά την ενυδάτωση και υψηλή αντοχή σε συμπίεση κατά την ξήρανση παρουσιάζονται οι ασβεστούχοι μπεντονίτες (Αντωνάρας, 2015).

### **1.3.7 Υψηλή Διασπαρτότητα και Ικανότητα Αιώρησης**

Οι μπεντονίτες έχουν ιδιότητες οι οποίες σχετίζονται με τη κολλοειδή τους συμπεριφορά λόγω του μικρού μεγέθους των τεμαχιδίων τους. Αυτές είναι η διασπορά μέσα σε ρευστά όπως και η δημιουργία αιωρημάτων και γαλακτωμάτων. Λόγω των ομώνυμων ηλεκτρικών φορτίων τα τεμαχίδια απωθούνται και δεν δημιουργούνται συσσωματώσεις. Επίσης λόγω αυτών των φορτίων τα τεμαχίδια αυτά δεν καθιζάνουν αλλά αιωρούνται στο μέσο διασποράς(Αντωνάρας, 2015).

## **1.4 Εφαρμογές Μπεντονίτη**

Ο άργιλος είναι ευρέως γνωστό ότι χρησιμοποιούταν για διάφορες χρήσεις από την αρχαιότητα. Οι αρχαίοι Έλληνες τον χρησιμοποιούσαν για να φτιάξουν ερυθρόμαυρα αργιλικά υλικά για διακόσμηση. Όξινοι άργιλοι χρησιμοποιούνταν για τη διύλιση ελαιόλαδου. Πλέον χρησιμοποιούνται και ως άμμο υγιεινής, ως καθαριστικά λιπών, ως υλικά λεύκανσης καθώς και στη φαρμακευτική βιομηχανία(Eisenhour & Reisch, 2006).

Ο σμεκτίτης φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ανάμεσα σε άλλα αργιλικά ορυκτά, για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται και περισσότερο από τη βιομηχανία κυρίως τροφίμων. Ο πιο γνωστός για τη χρήση του είναι ο ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης. Έχει μελετηθεί πολλές φορές και έχει αναγνωριστεί ευρέως για τις ασυνήθιστες ιδιότητες του. Παρουσιάζει μεγάλη προσροφητική ικανότητα λόγω της μεγάλης επιφάνειας των κρυστάλλων του(Eisenhour & Brown, 2009).

Κοιτάσματα μοντμοριλλονίτη χρησιμοποιούνται εδώ και εκατοντάδες χρόνια για θεραπευτικούς κυρίως λόγους στην Αμερική. Ως (ζωντανή άργιλος) ονομάζεται ο



ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης καθότι τα στοιχεία του προωθούν την παραγωγή ενζύμων στους έμβιους οργανισμούς(Eisenhour & Reisch, 2006).

Γενικά ο μπεντονίτης έχει διάφορες χρήσεις στη καθημερινότητα του ανθρώπου. Φυσικά περνάει από αρκετά στάδια επεξεργασίας από την εξόρυξη έως το στάδιο της αγοράς. Ποιο συγκεκριμένα μεταφέρεται σε κέντρο επεξεργασίας και στη συνέχεια αποθηκεύεται ανάλογα τη ποιότητα του. Τα κυριότερα στάδια επεξεργασίας του είναι η εξώθηση, η ξήρανση, η άλεση, ο διαχωρισμός, η αεροκατηγοριοποίηση, η φυγοκέντρωση, η συσσωμάτωση και η έκπλυση με οξύ. Όλα τα προαναφερόμενα στάδια έχουν ως σκοπό να αυξήσουν στο μέγιστο την διασπορά του αργίλου και την αύξηση του περιεχόμενου μοντμοριλλονίτη(Eisenhour & Brown, 2009).

#### **1.4.1 Σφαιροποίηση Σιδηρομεταλλεύματος**

Στα τέλη της δεκαετίας του 1950 αναδείχθηκε παγκοσμίως η χρήση κοκκώδους εμπλουτισμένου σιδηρομεταλλεύματος από πτωχά κοιτάσματα για τη κατασκευή χάλυβα, λόγω της ανάπτυξης της διαδικασίας σφαιροποίησης σιδηρομεταλλεύματος. Ουσιαστικό ρόλο στην ανάπτυξη αυτών των κοιτασμάτων ήταν η χρήση φυσικού νατριούχου μπεντονίτη ως συνδετικό υλικό. Το φτωχό σιδηρομετάλλευμα σπάει σε λεπτούς κόκκους ώστε να βγει το οξείδιο του σιδήρου από το πέτρωμα. Στη συνέχεια λειοτριβείται το συμπύκνωμα σιδηρομεταλλεύματος, όμως δημιουργούνται προβλήματα κατά τη μεταφορά και κατά την επεξεργασία στην υψικάμινο. Αναμειγνύοντας μια μικρή ποσότητα μπεντονίτη (0,5% κ.β) και νερού με το λειοτριβημένο συμπύκνωμα σιδηρομεταλλεύματος τα προβλήματα αυτά επιλύονται. Μετέπειτα το μίγμα περνά από το σφαιροποιητή ώστε να παραχθούν σφαιρικά συσσωματώματα διαμέτρου 1 εκ.. Τα συσσωματώματα ξηραίνονται και Εν συνέχεια τήκονται. Περίπου το 20% της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη καταναλώνεται στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος(Eisenhour & Brown, 2009).

#### **1.4.2 Έργα Πολιτικού Μηχανικού**

Ο πολιτικός μηχανικός χρησιμοποιεί το μπεντονίτη κυρίως ως υποστηρικτικό και λιπαντικό σε θεμελιώσεις, σε σήραγγες και σε οριζόντιας κατεύθυνσης γεωτρήσεις. Χρησιμοποιείται στις τεχνητές λίμνες ως στεγανοποιητικό φραγμάτων και σε χώρους απόθεσης ραδιενεργών ή τοξικών αποβλήτων και σαν βασικό υλικό για την κατασκευή γεωσυνθετικών αργιλικών επενδύσεων.(Αμπελοοινική, 2014)

### **1.4.3 Χυτήρια Μετάλλου**

Μία από τις σημαντικές εφαρμογές του μπεντονίτη είναι στα χυτήρια μετάλλου. Κελύφη κιβωτίων ταχυτήτων οχημάτων, καλύμματα ανθρωποθυρίδων, σωλήνες αποχετεύσεων οδών, ορειχάλκινοι σύνδεσμοι σωλήνων νερού, τηγάνια από χυτοσίδηρο και πολλά άλλα ακόμα παράγονται από καλούπια χυτηρίων που περιέχουν μπεντονίτη. Ο μπεντονίτης στα περισσότερα χυτήρια σιδηρούχων και μη, μετάλλων χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό στη διαδικασία της χύτευσης με τη μέθοδο της υγρής άμμου. Έτσι ο μπεντονίτης αναμειγνύεται με κάρβουνο, άμμο και μια μικρή ποσότητα νερού ώστε να σχηματίζεται μίγμα το οποίο να τοποθετείται σε μήτρα που σχηματίζει δυο μισά. Όταν το σχήμα δημιουργηθεί αφαιρούνται τα μοντέλα και τα δύο μισά της μήτρας ενώνονται και το λιωμένο μέταλλο χυτεύεται στο ανοιχτό καλούπι. Αφού το μέταλλο παγώσει και στερεοποιηθεί, απομακρύνεται η άμμος και το καλούπι καθαρίζεται και επεξεργάζεται. Εν συνέχεια το μίγμα άμμου και αργίλου ανακυκλώνεται. Σε αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιούνται νατριούχοι μπεντονίτες ως μίγμα με άλλα πρόσθετα. Ανάλογα το μέταλλο που χυτεύεται χρησιμοποιείται αντίστοιχα και ο κατάλληλος τύπος και ποσότητα του μπεντονίτη. Για τέτοιους σκοπούς χρησιμοποιούνται κυρίως φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες από τις ΗΠΑ διότι είναι γνωστό ότι αποδίδουν ιδιαίτερα καλά στα χυτήρια. Τα χυτήρια μετάλλων αποτελούν τη κύρια πηγή κατανάλωσης του παραγόμενου μπεντονίτη παγκοσμίως με συνολικό ποσοστό περίπου στο 25%(Eisenhour & Brown, 2009).

### **1.4.4 Πολφοί Γεωτρήσεων**

Ρευστό γεώτρησης ή διατρητικό ρευστό ή πολφός γεώτρησης ή λάσπη ονομάζεται το μείγμα από νερό, πετρέλαιο, άργιλο και άλλα χημικά συστατικά. Το ρευστό γεώτρησης επηρεάζει την επιτυχία μιας γεώτρησης.

Ο μπεντονίτης είναι η πιο γνωστή άργιλος που χρησιμοποιείται σε τέτοιες διαδικασίες. Η πιο σημαντική λειτουργία του είναι ο καθαρισμός του φρέατος δηλαδή η μεταφορά τριμμάτων στην επιφάνεια. Τα τρίμματα πρέπει να απομακρύνονται άμεσα από τη γεώτρηση και να αναλύονται μετέπειτα ώστε να προσδιοριστεί ο τύπος τους και ο χημισμός τους.(ASME, 2005).

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στην κατηγορία των πολφών με βάση το νερό. Το νερό μπορεί να είναι γλυκό ή θαλασσινό. Προστίθενται σε φρέσκο νερό ή σε ήδη παρασκευασμένες λάσπες για έναν ή περισσότερους λόγους. Αύξηση της ικανότητας

καθαρισμού του φρέατος, ελάττωση της διήθησης (filtration) του ρευστού στους διαπερατούς σχηματισμούς, σχηματισμός μίας λεπτής μεμβράνης ρευστού στα τοιχώματα του φρέατος σε μη συνεκτικούς σχηματισμούς και την αποφυγή ή αντιμετώπιση της απώλειας κυκλοφορίας (lostcirculations) είναι τρείς από αυτούς τους λόγους.

Ο έλεγχος των ρεολογικών ιδιοτήτων του πολφού και οι διηθητικές του ιδιότητες είναι οι κύριες λειτουργίες του μπεντονίτη. (Αντωναράς, 2015)

#### **1.4.5 Χαρτοβιομηχανία**

Κατά τη διάρκεια κατασκευής χαρτιού για την καθίζηση των ινών κυτταρίνης χρησιμοποιείται μπεντονίτης σε συνδυασμό με κατιονικά πολυμερή. Στη διαδικασία παραγωγής χαρτιού ο μπεντονίτης βοηθά στην κατακράτηση στερεών, στον ρυθμό αποστράγγισης και στον ομοιόμορφο σχηματισμό των φύλλων. Σε μια βιομηχανία χαρτιού ο ρυθμός παραγωγής μπορεί να αυξηθεί κατά 30% με τη προσθήκη μόνο 0.2% μπεντονίτη. Οι ενεργοποιημένοι με οξύ μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αντιγραφικού χαρτιού χωρίς καρμπόν (EisenhourandBrown, 2009).

#### **1.4.6 Λεύκανση και Αφαίρεση Ρύπων**

Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες βρίσκουν ευρύ πεδίο εφαρμογής στον καθαρισμό (λεύκανση) φυτικών ελαίων και ορυκτελαίων. Για την σωστή και μακρά διάρκεια ζωής αυτών των προϊόντων έπρεπε να απομακρυνθούν προσμίξεις όπως φωσφορικές ενώσεις ιχνοστοιχεία και ελεύθερα λιπαρά οξέα μειώνοντας έτσι τα ανεπιθύμητα προϊόντα οξείδωσης. Η χρήση των λευκαντικών αργίλων είναι πολύ αποτελεσματική σε αυτές τις ουσίες όπως και σε ενώσεις που παράγουν χλωροφύλλη, ξανθοφύλλη και καροτίνη. Η επεξεργασία με τη χρήση οξέων που έχουν υποστεί οι ασβεστούχοι μπεντονίτες τους καθιστά πολύ αποτελεσματικούς ως λευκαντικούς αργίλους λόγω του πορώδους τους. Η ιδιαιτερότητα της υψηλής λευκαντικής ιδιότητας με οξύ μπεντονίτη δίνει τη δυνατότητα παραγωγής δεκάδων χιλιάδων τόνων τον χρόνο. Στο κρασί και στους χυμούς χρησιμοποιείται αρκετά ο νατριούχος μπεντονίτης ως διαβατικό μέσο. Μια σημαντική διαδικασία στην οποία ένα προσροφητικό μέσο εισάγεται μέσα στο υγρό για να αφαιρέσει πρωτεΐνες και άλλα οργανικά κολλοειδή που καταβυθίζονται ή δημιουργούν αχλή όταν ψύχεται το υγρό ονομάζεται διαύγαση. Όμως αυτές οι μη επιθυμητές ενώσεις έχοντας μικρό μέγεθος και διαλυτότητα είναι δύσκολο να καταβυθίζονται ή έχουμε παρουσία άχλης με τη ψύξη του υγρού. Η συμβατική διήθηση δεν ενδείκνυται για την αφαίρεση των ανεπιθύμητων ουσιών εξαιτίας του μικρού μεγέθους και της διαλυτότητας

τους. Ο μπεντονίτης καθίσταται ιδανικός για την προσρόφηση θετικά φορτισμένων ενώσεων όπως οι πρωτεΐνες και την αφαίρεση τους μέσω καταβύθισης λόγω του υψηλού αρνητικού φορτίου του σμεκτίτη(Αντωναράς, 2015).

#### **1.4.7 Απορροφητική Άμμος Υγιεινής Κατοικίδιων**

Η απορροφητική άμμος υγιεινής πριν το 1980 ήταν κυρίως άμμος ή άργιλοι που δεν σβολιάζουν, όμως ο νατριούχος μπεντονίτης ήρθε να αποδείξει ότι ήταν ιδανικός στον σχηματισμό σβόλων των περιττωμάτων των γατών στα τέλη της δεκαετίας του '80. Τα περιττώματα εσωκλείονται σε σβόλους απορροφητικής αργίλου χάρη στο νατριούχο μπεντονίτη με αποτέλεσμα την εύκολη απομάκρυνση τους από το δοχείο υγιεινής διατηρώντας το καθαρό χωρίς οσμές αλλά κυρίως με μείωση της ποσότητας της άμμου. Τα κατοικίδια ζώα και κυρίως οι γάτες έγιναν ευκολότερα αποδεκτά λόγω της ανάπτυξης άμμου υγιεινής με άργιλο. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τον υπερδιπλασιασμό κατανάλωσης άμμου υγιεινής κατά τη περασμένη δεκαετία. Η απορροφητική άμμος για κατοικίδια ζώα αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη εφαρμογή για τον μπεντονίτη λόγω της άμεσης χρήσης του από τους καταναλωτές(Eisenhour&Brown, 2009).

#### **1.4.8 Αποξηραντικά Μέσα**

Ως αποξηραντές παρατηρείται ότι χρησιμοποιούνται οι ασβεστούχοι/μαγνησιούχοι μπεντονίτες λόγω του υψηλού επιφανειακού φορτίου και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Είναι συνηθισμένο να συναντούμε αποξηραντές μπεντονίτες με δυνατότητες ανταλλαγής κατιόντων που να υπερβαίνουν τα 130mg/100g. Αξιοσημείωτο είναι η καλή λειτουργία ως αφυγραντές των ασβεστούχων-μαγνησούχων μπεντονιτών που παρά τη μικρή ικανότητα διόγκωσης στο νερό έχουν αυτό το σωστό αποτέλεσμα που οφείλεται στην μεγαλύτερη ενέργεια ενυδάτωσης συγκριτικά με αυτή των νατριούχων μπεντονιτών.

#### **1.4.9 Μελλοντικές Τάσεις**

Με την συνεχόμενη ανάπτυξη των οικονομιών της Βραζιλίας, Ρωσίας, Ινδίας και Κίνας αναμένεται μεγάλη ζήτηση για μπεντονίτη προς χρήση σφαιροποίησης σιδηρομεταλλεύματος στις γεωτρήσεις και τα χυτήρια μετάλλου. Επίσης οι αμερικάνοι και ευρωπαίοι καταναλωτές συνεχίζουν να απομακρύνονται από άμμους που δεν συσσωματώνουν τους ρύπους έτσι και οι καταναλωτές της Βραζιλίας, Ρωσίας, Ινδίας και Κίνας δρουν αντίστοιχα. Υπάρχει όμως η χρήση μπεντονίτη και σε άλλους τομείς όπως για έργα πολιτικού μηχανικού όπως επίσης και εφαρμογές περιβαλλοντικών στεγανοποιήσεων.

Εξαιτίας της αυξημένης περιβαλλοντικής υπευθυνότητας υπάρχει τάση επιτάχυνσης στην έρευνα σε ενώσεις νανοσύνθετων υλικών και περισσότερο δίνει έμφαση σε αλληλεπιδράσεις νανοκλίμακας μεταξύ αυτών. Υπάρχουν ενεργές περιοχές ανάπτυξης οι οποίες περιλαμβάνουν ελαφριά ανταλλακτικά αυτοκινήτων, ταινίες συσκευασίας τροφών χαμηλής διαπερατότητας αλλά υψηλής απόδοσης καθώς και αθλητικό εξοπλισμό. Θα πρέπει να αναφερθεί επίσης η χρήση μπεντονίτη ως λειτουργικό συστατικό σε καλλυντικά όπως και ως φορέα για ζιζανιοκτόνα προς βελτίωση της αποτελεσματικότητας και τη μείωση χρήσης σε ενώσεις μόνωσης σε ηλεκτρολογικά εξαρτήματα σε ηλεκτρικά αγωγίμες ενώσεις σε συστήματα γείωσης. Τέλος δεν πρέπει να παραλείψουμε και τη χρήση ως υλικά φραγμών για αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων όπως και για την αφαίρεση ρύπων από υγρά απόβλητα. Έχει παρατηρηθεί σημαντική αύξηση στην έρευνα σε αργιλικά ορυκτά τα τελευταία δέκα χρόνια και τον ρόλο τους στην υγιεινή των ζώων και των ανθρώπων. Οι ιδιότητες ίασης των αργιλικών ορυκτών ήταν από παλιά γνωστή, καθώς επίσης και η πραγματική και αληθή αποτελεσματικότητα τους αν και οι μηχανισμοί λειτουργίας τους εξετάζονται σχετικά πρόσφατα ενδελεχώς.

Η αυξημένη ζήτηση μπεντονίτη δίνει ώθηση ανάπτυξης για τεχνολογίες εξόρυξης του όπως και επεξεργασίας. Το βασικό στοιχείο στο θέμα εξόρυξης είναι ο χρόνος που απαιτείται όλο και λιγότερος και επιτρέπει καλύτερη επιλογή που αφορά τις ποιότητες του αργίλου. Προκειμένου να υπάρχει βελτίωση των ρυθμών παραγωγής οδηγούμαστε σε νέες μεθόδους αυτής με άμεσο στόχο την μείωση του κόστους με παράλληλη διατήρηση επιπέδου ελέγχου ποιότητας. Επιπλέον υπάρχουν νέες διαδικασίες παραγωγής με συνεχή ανάπτυξη με στόχο να κατευθύνονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αργίλου με σκοπό να πληρούνται οι τωρινές και μελλοντικές απαιτήσεις της αγοράς.

Ο μπεντονίτης έχοντας αυτές τις εξέχουσες ιδιότητες τον καθιστούν ολοένα και πιο σημαντικό και επιθυμητό υλικό τα επόμενα χρόνια κυρίως στον τομέα της υγείας της νανοτεχνολογίας και ίσως κάποιας ακόμα άγνωστης εφαρμογής για εμάς.

## **1.5 Παγκόσμια Κοιτάσματα Μπεντονίτη**

Από τις αρχές του 1900 μέχρι και σήμερα έχει παρατηρηθεί μια συνεχής αλλά σταθερή αύξηση στην παραγωγή και την κατανάλωση μπεντονίτη . Έχει παρατηρηθεί ότι σε τουλάχιστον 23 χώρες παγκοσμίως παράγονται σημαντικές ποσότητες μπεντονίτη. Πιο

αναλυτικά στην **Ευρώπη** τα μεγαλύτερα κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν παρατηρηθεί στην Αγγλία, την Ισπανία, την Ιταλία, τη Γερμανία αλλά και την Ελλάδα. Στην **Αφρική** και κυρίως στην νότια Αφρική παρατηρούνται μικρής έκτασης κοιτάσματα, τα οποία μετά την εξόρυξη υφίστανται όξινη ενεργοποίηση. Στη βόρεια Αφρική τα κυριότερα κοιτάσματα βρίσκονται στη περιοχή του Μαρόκο και εκτιμούνται στα 1.8 Mt. Στις **Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής** στην περιοχή των Μαύρων Λόφων (BlackHills) μεταξύ των πολιτειών της Νότιας Ντακότας και της Γουαϊόμινγκ παρατηρούνται μεγάλα κοιτάσματα μπεντονίτη ιζηματογενούς προέλευσης. Οι υψηλής ποιότητας νατριούχοι μπεντονίτες της περιοχής χρησιμοποιούνται στη παραγωγή πολφών για γεωτρήσεις καθώς και σε χυτήρια μετάλλου. Επίσης χρησιμοποιείται και ως άμμος υγιεινής για κατοικίδια. Όσων αφορά τη παραγωγή αποξηραντικών μέσων χρησιμοποιούνται ασβεστούχοι μπεντονίτες οι οποίοι έχουν εξορυχτεί από τις περιοχές της Αλαμπάμα, του Μισισιπή και του Τέξας. Στη **Νότια Αμερική** κοιτάσματα μπεντονίτη με υψηλά ποσοστά μη αργιλικών ορυκτών εμφανίζονται σε Βραζιλία και Αργεντινή στις περιοχές SantaCatarin, Pariba, Parana, SaoPaulo. Τέλος για την **Ασία**, στην Ιαπωνία, τη Κίνα αλλά και στην Ινδία έχουν καταγραφεί αρκετά κοιτάσματα με κυμαινόμενες ποσότητες νατριούχου και ασβεστούχου μπεντονίτη (Μακρή, 2011).

## **1.6 Κοιτάσματα Μπεντονίτη στην Ελλάδα**

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα στην Ελλάδα εντοπίζονται στη Μήλο, με εξόρυξη να γίνεται στις περιοχές Αγγεριά, Αγία Ειρήνη, Κουφή, Άσπρο Χωριό και Κορακιά ενώ μικρότερες ή εξαντλημένες εμφανίσεις να απαντούν σε άλλες περιοχές του νησιού (Κώμια, Ρέμα). Στο γειτονικό νησί της Κιμώλου εξαιρετικής ποιότητας λευκός μπεντονίτης εξορύσσεται στην περιοχή Πράσσα. Ο μπεντονίτης της Μήλου συνίσταται κυρίως Ca-μοντμοριλλονίτη (σε ποσοστό πάνω από 80%), καθώς και χαλαζία, αστρίους, καολινίτη και αναλλοίωτου πολειμματικό γυαλί. Επίσης εμφανίσεις μπεντονίτη υπάρχουν σε περιοχές που συνδέονται με Τριτογενή ηφαιστειότητα όπως Λέσβος, η Χίος και η ευρύτερη περιοχή του Έβρου (Μέστη, Συκορράχη). Τα ενδεικτικά αποθέματα μπεντονίτη των ελληνικών κοιτασμάτων είναι 100 εκατ. τόνοι.



**Εικόνα 1.2:**Ορυχείομπεντονίτη στη Αγγερίά της Μήλου.

Η Ελλάδα αποτελεί τη δεύτερη χώρα μετά τις Η.Π.Α. στην παραγωγή μπεντονίτη η οποία το 2011 ήταν 1,25 εκατ. τόνοι. Η εξόρυξη γίνεται κυρίως στη Μήλο από την εταιρία πολυεθνική IMERYΣ.A., η οποία το 2016 εξαγόρασε την S&B Βιομηχανικά Ορυκτά, και σε μικρότερες ποσότητες στην Κίμωλο από την εταιρία ΜΠΕΝΤΟΜΑΪΝ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΚΙΜΩΛΟΥ. Η IMERYΣκατέχει την πρώτη θέση στην παραγωγή μπεντονίτη στην Ευρώπη και είναι η μεγαλύτερη εξαγωγική εταιρία μπεντονίτη στον κόσμο. Σχεδόν όλος ο μπεντονίτης (98%) εξάγεται στην Ε.Ε., στη Β. Αμερική (ΗΠΑ, Καναδά) και στην Κοινοπολιτεία Ανεξαρτήτων Κρατών (κράτη της πρώην Σοβιετικής Ένωσης), Μαρόκο, κ.α. (ΥΠΕΚΑ, Ετήσια Στατιστικά Στοιχεία Μεταλλείων - Λατομείων για το 2011)

Η Ελληνική παραγωγή κατεργασμένου μπεντονίτη τα τελευταία χρόνια αγγίζει το 1 εκατομμύριοτόνους. Η ποιότητα του Ελληνικού μπεντονίτη θεωρείται μια από τις καλύτερες παγκοσμίως.

Η τιμή του μπεντονίτη εξαρτάται από το βαθμό επεξεργασίας, το μέγεθος των κόκκων και τη συσκευασία(Brown, 2014).

**Πίνακας 1.1 - Σύνολο παραγωγής μπεντονίτη στην Ελλάδα σε τόνους - έτη 2010 έως 2013**

	2010	2011	2012	2013
Μπεντονίτης	1.381.643	1.192.883	1.235.105	1.000.000

Πηγή: ΥΠΕΚΑ - ΕΤΗΣΙΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΛΑΤΟΜΕΙΩΝ

**Πίνακας 1.2 - Εξορυκτική βιομηχανία στην Ελλάδα Μπεντονίτη (πρωτογενές υλικό)**



Συγκεκριμένα, η παραγωγή μπεντονίτη παρουσίασε μικρή μείωση το 2013 σε σχέση με τα επίπεδα του 2012, (1,0 εκατ. tn). Οιεξαγωγέζμπεντονίτη για χρήσεις χυτηρίων, μεταλλουργίας σιδήρου και γεωτρήσεων πετρελαίου παρουσίασαν αύξηση ενώ οι πωλήσεις σε έργα υποδομής του κατασκευαστικού τομέα σημείωσαν πτώση.

Ενδεικτικά κατα το 2013 η S&B (νύν IMERYs) διατήρησε τη θέση της ως η μεγαλύτερη εξαγωγική εταιρεία μπεντονίτη στον κόσμο (παραγωγή 0.98 εκατ. τόνοι από τα ορυχεία της Μήλου) με συνολική αξία πωλήσεων πάνω από 66 εκατ. Ευρω (100% εξαγωγές στην Ευρωπαϊκή αγορά, στη Βόρεια Αμερική καθώς και στη Ρωσία).(ΥΠΕΚΑ, Η Εξορυκτική - Μεταλλουργική Δραστηριότητα στην Ελλάδα. Στατιστικά Δεδομένα για την Διετία 2012 - 2013, 2014)



## Κεφάλαιο 2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X (XRD)

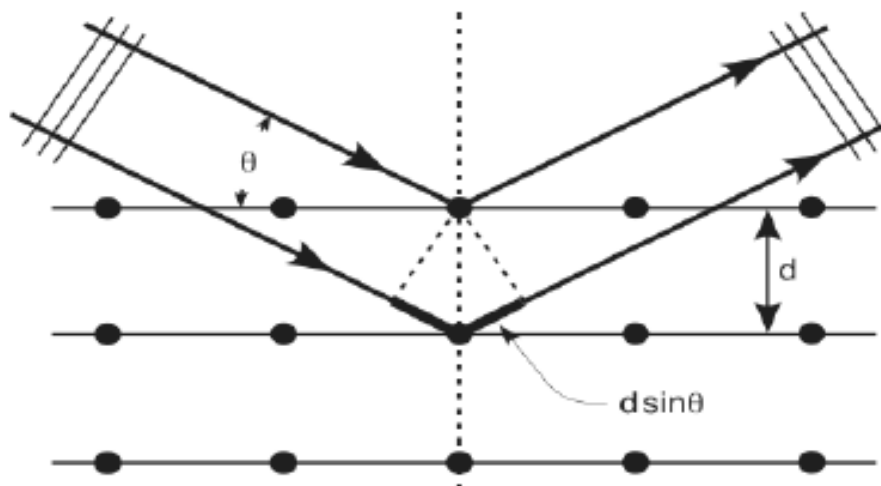
### 2.1 Εισαγωγή

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) σε σκόνη είναι ίσως η πιο κατάλληλη μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό φάσεων σεπολυφασικάδείγματα, και ειδικότερα για αυτά που είναι λεπτόκοκκα και ακατάλληλα για χρήση κλασσικών μεθόδων οπτικής ορυκτολογίας. Ωστόσο, η ποιότητα της ανάλυσης με ακτίνες-X επηρεάζεται από μια ποικιλία παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών του δείγματος, την καθαρότητα και διαθεσιμότητα των προτύπων και την ποιότητα των δεδομένων περίθλασης. Συνήθως, οι ελάχιστες ανακλάσεις από κάθε φάση που χρησιμοποιούνται περιορίζουν την ακρίβεια των αποτελεσμάτων και καθιστούν τις αναλύσεις πιο ευαίσθητες (Chung, 1974, Goehner 1982, Hubbardetal., 1983, Pawloski 1985).

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων στους κρυστάλλους του ορυκτού, και συνοψίζεται στον νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Ο νόμος του Bragg, διατυπώνει πως η παραπάνω σχέση ισχύει για προσπίπτουσα ακτινοβολία-X μήκους κύματος  $\lambda$ , που σχηματίζει γωνία  $\theta$  με τα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου, τα οποία ισαπέχουν με απόσταση  $d$ , ενώ  $n$  είναι ακέραιος αριθμός που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης (Κωστάκης, 1999).



**Εικόνα 2.1:** Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων-X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg.

Ως ακτίνες-X χαρακτηρίζονται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μεταξύ 0,1 και περίπου 100 Å. Με τη μέθοδο XRD είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως καθώς και των γωνιών πρόσπτωσης (Κωστάκης,1999).

## 2.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός ανάλυσης XRD

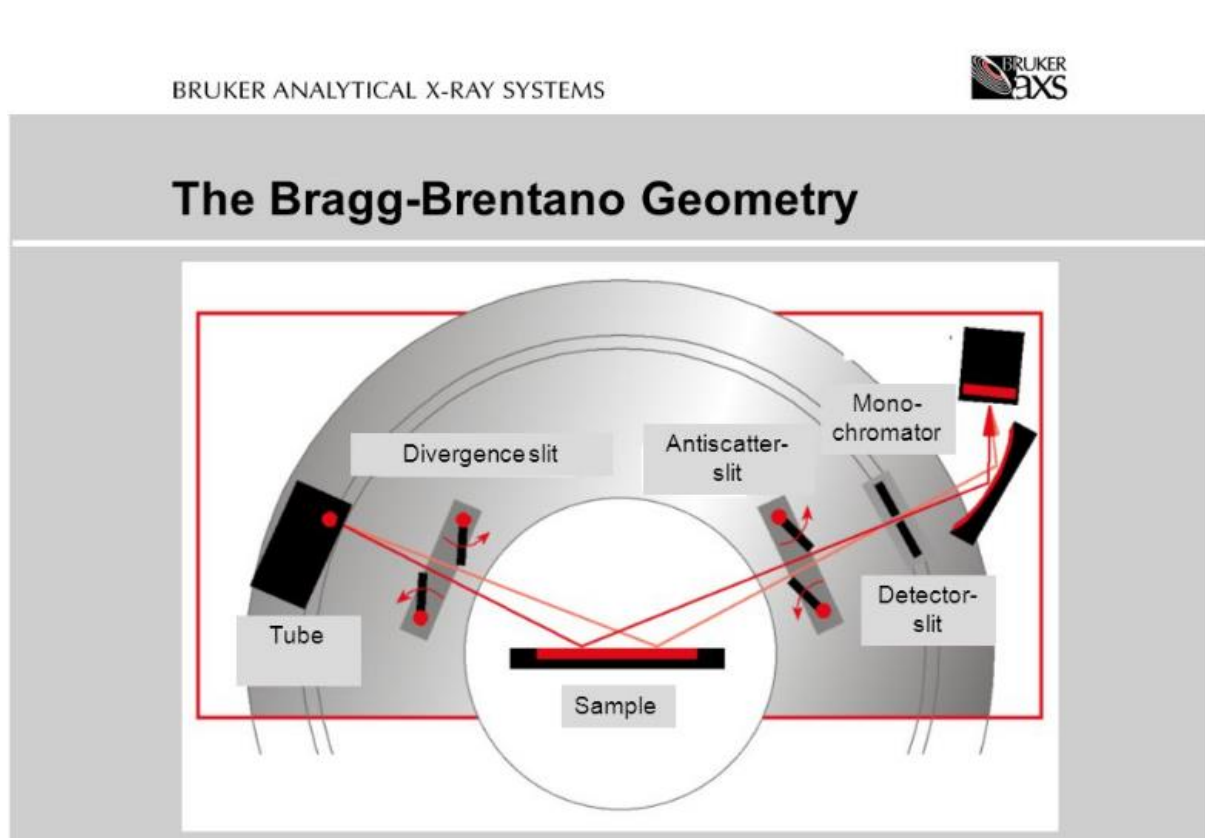
Τα περιθλασίμετρα ακτίνων-X αποτελούν αναπόσπαστο εξοπλισμό πολλών ερευνητικών εργαστηρίων. Συνήθως πρόκειται για ογκώδη όργανα, μολονότι με την πάροδο του χρόνου το μέγεθος έχει μειωθεί σημαντικά. Μια ενδεικτική διάταξη ενός περιθλασίμετρου περιλαμβάνει τις εξής βασικές μονάδες:

- τη λυχνία των ακτίνων-X: Οι ακτίνες-X παράγονται σε σωλήνες υψηλού κενού.
- τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως: δηλαδή μια γεννήτρια. Η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος του σωλήνα παραγωγής ακτίνων-X και ενός μεταλλικού τεμαχιδίου συνήθως Cu, Ni, Co, W.
- τον απαριθμητή ακτίνων-X: ο οποίος περιστρέφεται με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta/\text{min}$  και το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα  $\theta/\text{min}$ , ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή.
- το γωνιόμετρο: το οποίο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής ακτίνων-X.

- την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων
- τη μονάδα του υπολογιστή: ο οποίος καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογεί τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση των δειγμάτων.

## 2.3 Μέτρηση Ανακλάσεων

Ο ανιχνευτής καταγράφει τις γωνίες στις οποίες οι οικογένειες πλεγματικών επιπέδων σκεδάζουν τις ακτίνες-X και τις εντάσεις των σκεδασμένων ακτίνων-X. Ο ανιχνευτής σαρώνεται γύρω από το δείγμα κατά μήκος ενός νοητού κύκλου, έτσι ώστε να συλλέξει όλες τις σκεδασμένες ακτίνες-X, ενώ οι ακτίνες-X παράγονται από την λυχνία χαλκού. Η γωνιακή θέση ( $2\theta$ ) και οι εντάσεις των σκεδασμένων κορυφών της ακτινοβολίας (ανακλάσεις ή peaks) παράγουν ένα πρότυπο δυο διαστάσεων. Κάθε ανάκλαση αντιπροσωπεύει την ακτίνα-X που σκεδάστηκε από μια συγκεκριμένη οικογένεια πλεγματικών επιπέδων (hkl). Η ολοκλήρωση της μέτρησης πραγματοποιείται σε χρόνο 10min. Ο μετρητής συνδέεται παράλληλα με ηλεκτρονικά κυκλώματα για την ενίσχυση του σήματος και την μετατροπή των παλμών / sec (counts per second ή cps) R σε σχετική ένταση I, και πάντοτε σε συνάρτηση με γωνία  $2\theta$ .



Εικόνα 2.2 - Εσωτερική διάταξη περιθλασιμέτρου ακτίνων-X  
 Πηγή: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis.html>

## 2.4 Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων

Μετά την ακτινογράφιση των δειγμάτων ακολουθεί ποιοτική ανάλυση με το λογισμικό πρόγραμμα EVA και ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων με το λογισμικό AutoQuan. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, για κάθε δείγμα, είναι ένα πλήρες ακτινοδιάγραμμα πάνω στο οποίο θα εισάγουμε βασικά δομικά ορυκτολογικά δεδομένα και με την βοήθεια του υπολογιστή θα πραγματοποιηθεί η καλύτερη προσαρμογή στο πειραματικό πρότυπο. Η θεωρία αυτή βασίζεται στην ανάλυση πλήρους ακτινογραφήματος με χρήση εσωτερικού προτύπου όπως περιγράφεται από τη μέθοδο Rietveld.

Με κατάλληλα προγράμματα λογισμικού επιτυγχάνουμε, ποσοτικοποίηση της περιεκτικότητας σε άμορφη φάση με χρήση εσωτερικού προτύπου, τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος για κάθε εκλεπτυσμένη παράμετρο και διόρθωση του πιθανού προσανατολισμού κρυσταλλίτη. Συγκεκριμένα το λογισμικό πρόγραμμα AutoQuan, περιλαμβάνει μια εκτεταμένη βάση δεδομένων που περιέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με ατομικές παραμέτρους, τις παραμέτρους πλέγματος και το μέγεθος κρυσταλλίτη.

## 2.5 Ποσοτική ανάλυση φάσεων-Ανάλυση πλήρους ακτινογραφήματος

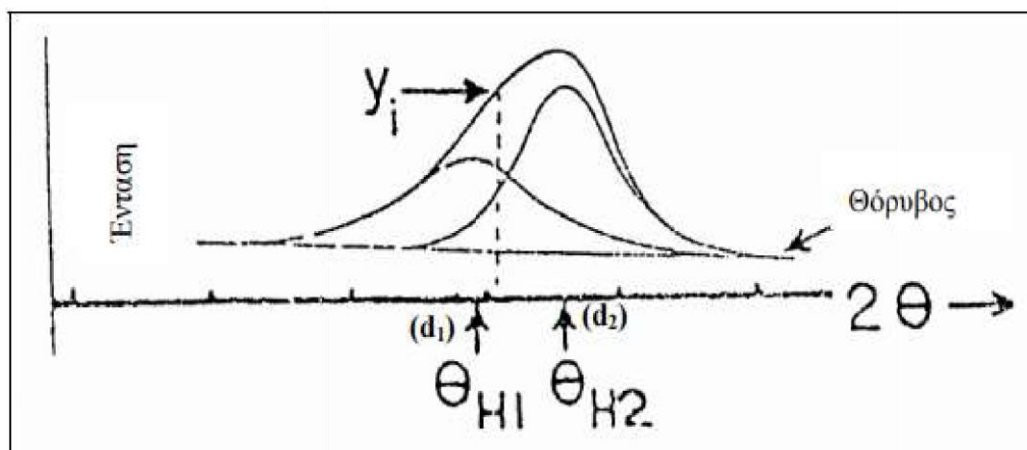
Σαν ποσοτική ανάλυση δεδομένων περίθλασης συνήθως αναφέρεται ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των διαφόρων φάσεων σε πολυφασικά δείγματα. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των μεμονωμένων φάσεων, συμπεριλαμβανομένου του ακριβούς προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ή του μεγέθους και του σχήματος του κρυσταλλίτη (Connolly 2012). Η μέθοδος RIETVELD (Rietveld, 1969) είναι ίσως η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για την ποσοτικοποίηση των κονιοποιημένων μιγμάτων χρησιμοποιώντας δεδομένα περίθλασης (Madsen et al., 2001). Αναλύει το πλήρες ακτινογράφημα, δεν επηρεάζεται από αλληλεπικαλύψεις ανακλάσεων, αφού το κάθε σημείο θεωρείται ξεχωριστή παρατήρηση και λαμβάνει υπόψη όλες τις φάσεις εντός ενός δεδομένου μείγματος που είναι κρυσταλλικές και οι κρυσταλλικές δομές τους είναι γνωστές. Η προσθήκη γνωστής ποσότητας ενός εσωτερικού προτύπου επιτρέπει την ποσοτικοποίηση οποιουδήποτε υλικού στο μείγμα το οποίο δεν έχει συμπεριληφθεί στο μοντέλο, όπως άμορφο υλικό και/ ή φάσεις που είναι άγνωστες ή έχουν άγνωστη κρυσταλλική δομή. Η μέθοδος ομαδοποιεί αυτές τις φάσεις χωρίς διαφοροποίηση. Αυτό σημαίνει ότι μια καθαρά κρυσταλλική μη χαρακτηρισμένη φάση θα θεωρηθεί ως “άμορφη/άγνωστη” κατά την ανάλυση.

Η περίθλαση ακτίνων-X σε σκόνη (XRD) είναι μια από τις πλέον κατάλληλες τεχνικές για την ποσοτικοποίηση των ορυκτών φάσεων σε φυσικά και βιομηχανικά πολυκρυσταλλικά υλικά. Η μέθοδος προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα στην ταχύτητα επεξεργασίας και την απλότητα έναντι άλλων παραδοσιακών μεθόδων ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης που βασίζονται στη χημική σύσταση των δειγμάτων (Bish & Post, 1993). Η εμφάνιση σύγχρονων και αποτελεσματικών συστημάτων ανίχνευσης, σε συνδυασμό με τις αυξανόμενες υπολογιστικές δυνατότητες των συστημάτων και του λογισμικού ποσοτικοποίησης έχουν ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση των χρόνων συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων και επιτρέπουν την ακριβή παρακολούθηση του περιεχομένου φάσης σε καλά βαθμονομημένα συστήματα (Gualtieri & Brignoli, 2004).

## **2.6 Μέθοδος RIETVELD**

Ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη μέθοδο Rietveld (Rietveld, 1969) προέκυψε από την ανάγκη εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής ορυκτών με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X σε σκόνες, εν μέρει οφειλόμενο στην πολυκρυσταλλική μορφή που απαντούν στη φύση ορισμένα ορυκτά (αργιλικά ορυκτά, οξειδία του μαγγανίου και σιδήρου, ζεόλιθοι, κλπ.), και την δυσκολία διαχωρισμού μονοκρυστάλλων απ' αυτά. Η εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής γίνεται κυρίως σε μονοκρυστάλλους ορυκτών με τη μέθοδο μονοκρυστάλλου. Η μέθοδος Rietveld παρέχει τη δυνατότητα της διερεύνησης της δομής σε πολυκρυσταλλικά υλικά καθώς και του ποσοτικού προσδιορισμού των διαφορετικών φάσεων, από δεδομένα XRD σε σκόνη. Προσθέτοντας γνωστή ποσότητα ενός κατάλληλου στάνταρ που δεν συμμετέχει στο δείγμα μας μπορούμε να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις και το ποσοστό του αμόρφου (Post & Bish 1989).

Η αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων με όμοιο  $d$  και διαφορετικούς δείκτες  $hkl$  αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα στην εκλέπτυνση της δομής σε δείγματα πολυκρυσταλλικών φάσεων. Με συνέπεια να υπάρχει δυσκολία στην εκτίμηση της έντασης για κάθε ανάκλαση. Η μέθοδος Rietveld (Rietveld, 1969) βασίζεται στο ότι κάθε σημείο (γωνία  $2\theta$ ) του γωνιογράμματος αποτελεί μία ανεξάρτητη παρατήρηση, ξεπερνώντας το πρόβλημα των αλληλεπικαλύψεων, καθιστώντας δυνατή την εκλέπτυνση κρυσταλλικών δομών σε δεδομένα XRD σκόνης.



Διάγραμμα 2.1 - Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων και συμβολή των εντάσεων στις γωνίες  $\theta_{H1}$  και  $\theta_{H2}$

Η πειραματική τιμή της έντασης σε κάθε θέση του γωνιογράμματος προκύπτει από την ένταση όλων των πιθανών ανακλάσεων μιας ή περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος στο συγκεκριμένο σημείο ( $\Delta 2\theta$ ) και την ένταση του θορύβου. Αυτό επιτυγχάνεται με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Η υπολογιζόμενη ένταση  $Y_{ic}$  σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος ( $\Delta 2\theta$ ) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$Y_{i(c)} = S * \sum_{hkl} L_{hkl} * |F_{hkl}|^2 * \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) * P_{hkl} * A * p_{hkl} + Y_{bi}$$

Όπου:

S: Συντελεστής προσαρμογής

$L_{hkl}$ : Συντελεστής Lorentz και Polarization

$F_{hkl}$ : Παράγων δομής  $= \sum_{j=1}^n f_j * e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$

$f_j$ : Ατομικός παράγων σκέδασης.

$x, k, l$ : συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλογραφική κυψελίδα

$p_{hkl}$ : Συντελεστής προσανατολισμού

$P_{hkl}$ : Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης

A: Συντελεστής απορρόφησης

$Y_{bi}$ : Ένταση θορύβου στη θέση i

Φ: Συνάρτηση μορφής μιας ανάκλασης

Ο συντελεστής προσανατολισμού  $p_{hkl}$  διορθώνει τα λάθη που οφείλονται σε προσανατολισμό των κρυστάλλων κατά την παρασκευή του δείγματος. Ο συντελεστής απορρόφησης  $A$  εξαρτάται από τη γεωμετρία του γωνιομέτρου και συνήθως είναι σταθερός. Η ολοκληρωμένη ένταση  $I_{hkl}$  μιας ανάκλασης  $hkl$  κατανέμεται σε μια κανονικοποιημένη συνάρτηση καμπύλης  $\Phi$ . Η συνάρτηση  $\Phi$  περιλαμβάνει τεχνικές ιδιαιτερότητες του οργάνου καθώς και ιδιαιτερότητες του υλικού που μελετάται. Οι συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των ανακλάσεων του γωνιογράμματος είναι η Gauss (G), η Lorentz (L), η Pseudo-Voigt (PV) και η Pearson VII. Ιδιαιτερότητες του δείγματος περιγράφονται καλά από την εξίσωση Lorentz (L) ενώ η τροποποίηση της καμπύλης του γωνιογράμματος λόγω μηχανικών χαρακτηριστικών της διάταξης περιγράφονται από την εξίσωση Gauss. Ο συνδυασμός των εξισώσεων Gauss και Lorentz δίνουν τις εξισώσεις Pseudo-Voigt και Pearson VII οι οποίες περιγράφουν τα διαφορετικά φαινόμενα που τροποποιούν τις καμπύλες του γωνιογράμματος (Klug and Alexander 1974).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων περιλαμβάνουν το μέγεθος των κόκκων του δείγματος, τα φαινόμενα προσανατολισμού κατά την παρασκευή του δείγματος και την επιλογή του βήματος και του χρόνου μέτρησης. Οι παράμετροι που δείχνουν την εξέλιξη της εκλέπτυνσης μεταξύ θεωρητικού μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων είναι οι εξής: Για όλο το γωνιόγραμμα:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}, w_i = \frac{1}{I(2\theta_i)}$$

$$R_{Bragg}: R_B = \frac{\sum |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum I_{hkl}(obs)}$$

$$R_{expected} = \left\{ \frac{N - P}{\sum w_i (2\theta_i)} \right\}^{1/2}$$

$$\text{“Goodness of fit”}: S = \frac{R_{wp}}{R_{expected}}$$

Όπου:

$Y_i(\text{obs})$ : Πειραματική τιμή της έντασης σε κάποιο σημείο του γωνιογράμματος

$Y_i(\text{calc})$ : Υπολογιζόμενη τιμή της έντασης κατά την εκλέπτυνση

$W_i$ : Σχετικό σφάλμα σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος και ισούται με το αντίστροφο του τυπικού σφάλματος (το τυπικό σφάλμα ισούται με την τετραγωνική ρίζα της έντασης σε ένα σημείο)

$i$ : βήμα της μέτρησης  $N$ : αριθμός των υπολογισμένων σημείων στο γωνιόγραμμα

$P$ : αριθμός παραμέτρων στις οποίες έγινε εκλέπτυνση

Ο υπολογισμός των συντελεστών  $R_{wp}$  και “Goodness of fit” αποτελεί το κύριο κριτήριο για την εξέλιξη της εκλέπτυνσης. Ο συντελεστής  $Goff$  για συντομία δίνεται και ως συντελεστής προσαρμογής  $S$ . Ενώ τα  $R_p$  και  $R_{wp}$  χαρακτηρίζουν όλο το γωνιόγραμμα, το  $R$  Bragg εξαρτάται από το μοντέλο της κρυσταλλικής δομής. Στην ιδανική περίπτωση της τέλει σύμπτωσης του θεωρητικού μοντέλου με το πειραματικό θα είχαμε  $R_{wp}=R_{xp}$  και  $S=1$ . Τιμή  $S>1.5$  υποδηλώνει λανθασμένη εκλέπτυνση ενώ όταν  $S<1$  η εκλέπτυνση είναι καλή αλλά με περισσότερες παραμέτρους εκλέπτυνσης από ότι επιτρέπει η ποιότητα των μετρήσεων. Μία μικρή τιμή  $S$  μπορεί να προκύψει από μία υψηλή τιμή  $R_{xp}$  λόγω μικρού χρόνου μέτρησης καθώς και μια μικρή τιμή  $R_{wp}$  που προκύπτει από υψηλές τιμές θορύβου σε περίπτωση που δεν έχει προσαρμοστεί σωστά η ένταση του θορύβου (Περδικάτης, 2003). Τα χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής όπως οι αποστάσεις δεσμών, το ποσοστό κατοχής των θέσεων από ιόντα, το φορτίο της δομής καθώς και ο οπτικός έλεγχος του πειραματικού γωνιογράμματος είναι τα στοιχεία που ολοκληρώνουν τον έλεγχο της εκλέπτυνσης της δομής (Post & Bish 1989).

### 2.6.1 Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο RIETVELD

Η ποσοτικοποίηση των φάσεων με τη μέθοδο Rietveld μέσω των συντελεστών προσαρμογής  $S$  σε πολυκρυσταλλικά δείγματα μπορεί να φτάσει σε επίπεδο ακρίβειας (Hill & Howard 1987, Bish & Howard 1988, Περδικάτης, 2003).

Η εξίσωση για τον ποσοτικό προσδιορισμό μια κρυσταλλικής φάσης  $p$  δίνεται από τους Hill & Howard:

$$W_p = \frac{S_p * (Z * M * V)_p}{\sum_{i=1}^n S_i * (Z * M * V)_i}$$



Όπου:

$W_p$ : Η περιεκτικότητα της φάσης στο δείγμα

$S_p$ : Συντελεστής προσαρμογής

$Z$ : Αριθμός μορίων στην κυψελίδα

$M$ : Μοριακό βάρος

$V$ : όγκος της κυψελίδας

$I$ : Δείκτης φάσης

Η παραπάνω σχέση κανονικοποιεί τα αποτελέσματα στο 100%. Εάν προστεθεί μια φάση αναφοράς μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου υλικού όπως με τη μέθοδο Chung (1974).

## **2.6.2 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα της μεθόδου RIETVELD**

Αρκετά πλεονεκτήματα περιγράφονται παρακάτω:

- Η εκλέπτυνση και κατ' επέκταση η ποσοτική ανάλυση γίνεται με μοντέλο που ανταποκρίνεται στο χημισμό, στις σταθερές πλέγματος, το εύρος ανακλάσεων και λοιπών σταθερών κάθε κρυσταλλικής φάσης.
- Το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης των ανακλάσεων επιλύεται από την αρχή λειτουργίας της μεθόδου
- Δεν απαιτούνται πρότυπα καθαρών φάσεων για την ανάλυση.
- Η επικάλυψη των ανακλάσεων δεν επηρεάζει τις μετρήσεις.
- Η χρήση ολόκληρου του ακτινογραφήματος αντί για μερικές επιλεγμένες ανακλάσεις δημιουργεί μεγαλύτερη ακρίβεια.
- Οι προτιμώμενες επιδράσεις προσανατολισμού υπολογίζονται κατά μέσο όρο σε όλες τις κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και μπορούν να μοντελοποιηθούν κατά τη διάρκεια της εκλέπτυνσης.

Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτεί ο χρήστης να διαθέτει ένα σχετικά καλό υπόβαθρο στην κρυσταλλογραφία και να γνωρίζει προσεγγιστικά τις κρυσταλλικές δομές των φάσεων προς ανάλυση. Σημαντικός περιορισμός στη χρήση της μεθόδου είναι ότι για την εκκίνηση της εκλέπτυνσης χρειάζεται πάντοτε ένα μοντέλο δομής. Επίσης,

απαιτείται ακρίβεια στην αντιστοίχιση των θέσεων κορυφών των ακτινογραφήματων με πιθανές φάσεις από τη βάση δεδομένων, για να επιτευχθούν οι ελάχιστες αποκλίσεις. Η διαδικασία αυτή υλοποιείται στο λογισμικό EVA, και απαιτεί επιπλέον χρόνο για πολυκρυσταλλικές δομές (Περδικάκης, 2003).

## 2.7 Προβλήματα προετοιμασίας δείγματος

Με την πιθανή εξαίρεση των μεθόδων ποσοτικής ανάλυσης ολικού ακτινογραφήματος (Rietveld και παρόμοιες), η επιτυχής ποσοτική ανάλυση απαιτεί δείγμα που παρουσιάζει πολύ μεγάλο αριθμό τυχαία προσανατολισμένων, ομοιόμορφων μεγέθους κρυσταλλιτών. Η προετοιμασία των δειγμάτων (π.χ. πετρώματα, μεταλλεύματα, σκυρόδεμα, κεραμικά κ.λπ.) για ποσοτική ανάλυση θα περιλαμβάνει συνήθως μια διαδικασία πολλαπλών φάσεων που θα περιλαμβάνει μια ποικιλία εξοπλισμού.

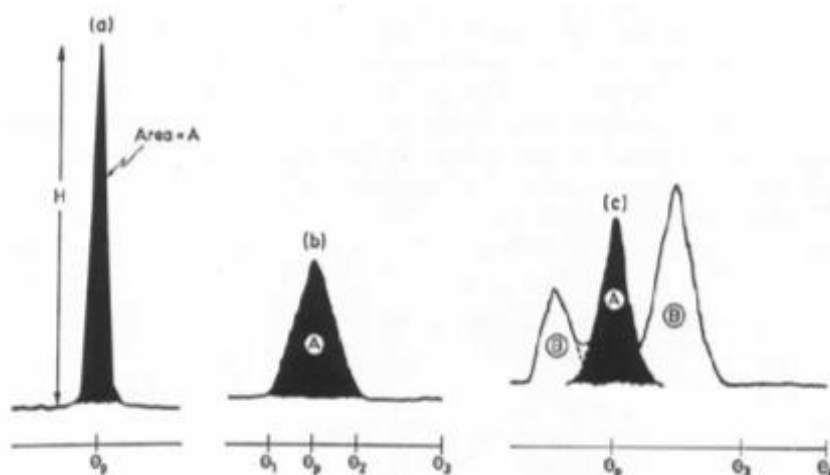
Τα δείγματα αρχικώς θραύονται με διάφορες μεθόδους (σφυρί, μέγγενη, σιαγόνες), με σκοπό την μείωση του αρχικού μεγέθους που θα βοηθήσει την διαδικασία της λειοτρίβησης. Η λειοτρίβηση μπορεί να γίνει αυτόματα ή με το χέρι είτε σε γουδί αχάτη είτε σπανιότερα σε μύλο βολφραμίου.

Για να επιτευχθούν σφάλματα έντασης κορυφής μικρότερα από  $\pm 1\%$  για μία μόνο φάση τα βέλτιστα μεγέθη κυμαίνονται μεταξύ 0,5 και 1,0  $\mu\text{m}$ . Το εύρος μεγεθών σωματιδίων είναι πρακτικά εξαιρετικά δύσκολο να επιτευχθεί, και συνήθως η επιθυμητή κοκκομετρία είναι  $<20 \mu\text{m}$ . Η αδυναμία παραγωγής της βέλτιστης κοκκομετρίας και το γεγονός ότι κάθε φάση σε ένα πολυφασικό δείγμα θα είναι μικρότερη από το 100% του συνόλου, καθιστούν αναμενόμενο ένα στατιστικό σφάλμα  $\pm 5\%$  για τις κύριες φάσεις μιας ποσοτικής ανάλυσης. Είναι προφανές πως οι πιο επιτυχημένες ποσοτικές αναλύσεις γίνονται σε υλικά στα οποία το μέγεθος των σωματιδίων είναι ομοιόμορφο, μικρό και καλά γνωστό. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί σε περιπτώσεις όπου τα μεγέθη κρυσταλλίτη ποικίλλουν ευρέως σε ένα συγκεκριμένο δείγμα, που αποτελεί και την σύνηθη κατάσταση για τα πετρώματα.

Επιπλέον σφάλματα μπορούν να πηγάζουν από την κρυσταλλική δομή της φάσης, σε περίπτωση που οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι μπορούν να τροποποιηθούν από τη θερμοκρασία όσο και από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

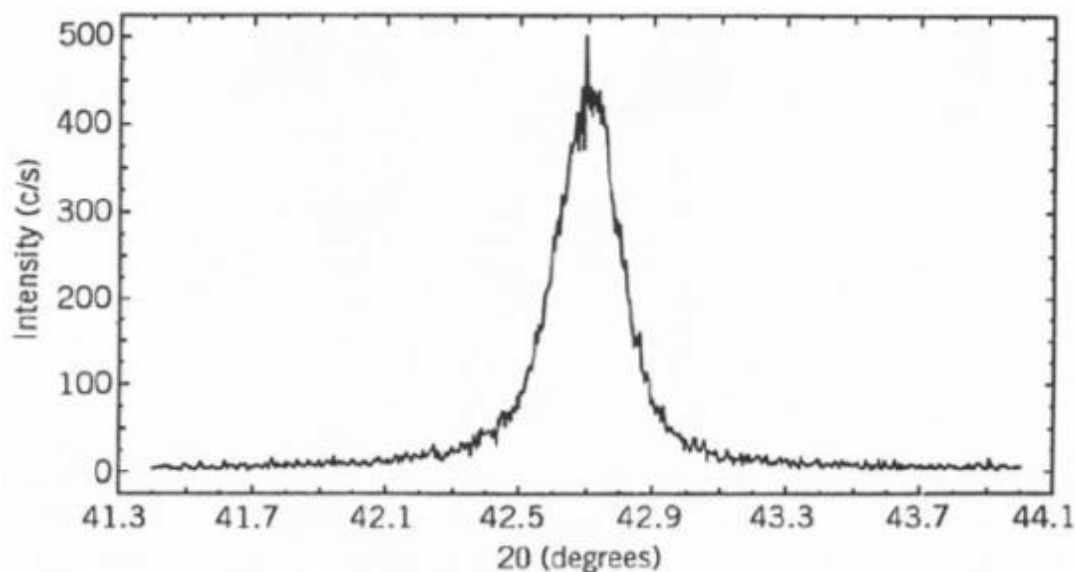
Επίσης σφάλματα μπορούν να προκύψουν από το ίδιο το περιθλασίμετρο, όπως μεταβολές στην ισχύ της λυχνίας ακτίνων X και μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας δέσμης, με την τελευταία να είναι αντιστρόφως ανάλογη με την ηλικία της λυχνίας. Τα περισσότερα σύγχρονα ψηφιακά τροφοδοτικά περιλαμβάνουν πολύ εξελιγμένα κυκλώματα για την ουσιαστική εξάλειψη της μετατόπισης τάσης.

Ακόμη ο νεκρός χρόνος του ανιχνευτή μπορεί να προκαλέσει την μέτρηση πολύ έντονων κορυφών με χαμηλότερη ένταση από ότι θα αναμενόταν από την πραγματική ποσότητα της υπάρχουσας φάσης που παράγει την κορυφή. Τέλος η σωστή επιλογή των σημείων  $2\theta$  στα οποία θα μετρηθεί το υπόβαθρο είναι κρίσιμη για τον προσδιορισμό των ακριβών ενοποιημένων εντάσεων κορυφής. Η επιλογή του σημείου όπου η κορυφή ξεκινά και τελειώνει σε σχέση με το υπόβαθρο θα έχει σημαντική επίδραση στην ολοκληρωμένη ένταση όπως φαίνεται στα σχήματα (από Jenkins και Snyder, 1996) παρακάτω.



Διάγραμμα 2.2 - Τελική ένταση με διαφορετικές επιλογές σημείων αρχής-τέλους μέτρησης κορυφών

πηγή: Jenkins R & de Vries J.J. (1977), *An Introduction to Powder Diffractionmetry*, p. 35, Fig. 46, N.V. Philips Eindhoven, The Netherlands



**Διάγραμμα 2.3 - Μέγιστες τιμές του Si με χρήση ακτινοβολίας Cr**

πηγή: Jenkins R & de Vries J.J. (1977), *An Introduction to Powder Diffractionmetry*, p. 35, Fig. 46, N.V.

Philips Eindhoven, The Netherlands

Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα στη χρήση ολοκληρωμένων εντάσεων είναι οι επικαλυπτόμενες κορυφές ενδιαφέροντος και η δυσκολία υπολογισμού των ολοκληρωμένων εντάσεων. Αυτό απαιτεί μία από τις δύο επόμενες προσεγγίσεις: επιλογή κορυφών που δεν αλληλεπικαλύπτονται ή ανάλυση επικαλυπτόμενων κορυφών στα συστατικά τους πριν από τον υπολογισμό των ολοκληρωμένων εντάσεων. Μέσω εξελιγμένων ψηφιακών εργαλείων για την επεξεργασία των δεδομένων διάθλασης, καθίσταται δυνατή η ανάλυση της κορυφής στις επί μέρους συνιστώσες της.

## 2.8 Ποσοτικός προσδιορισμός με βάση τους Συντελεστές Έντασης (RIR)

Η μέθοδος RIR χρησιμοποιεί προσθήκη γνωστού προτύπου. Ουσιαστικά παρέχει μια αναλογία εντάσεων μεταξύ της έντασης της κορυφής μίας φάσης ( $I_i$ ) και της έντασης της κορυφής του κορουνδίου ( $I_{cor}$ ) που χρησιμοποιείται ως πρότυπο σε ένα μίγμα αναλογίας 50:50 αποδίδοντας αποτελεσματικά την σταθερά βαθμονόμησης K. Πιο αναλυτικά για την μέθοδο RIR ισχύει η εξίσωση

$$I(hkl)_i / I(hkl)_{io} = X_i * (\mu_i/\mu_t) \text{ όπου:}$$

$I(hkl)_i$  : Ένταση μιας ανάκλασης της κρυσταλλικής φάσης i σε μείγμα n φάσεων

$I(hkl)_{io}$  : Ένταση μιας ανάκλασης της καθαρής κρυσταλλικής φάσης i

$X_i$  : Βάρος της φάσης  $i$  στο μείγμα

$\mu_i$  : Συντελεστής απορρόφησης μάζας της φάσης  $i$

$\mu_t$  : Συντελεστής απορρόφησης μάζας του ολικού δείγματος των  $n$  φάσεων

Τα λάθη που οφείλονται στο συντελεστή  $\mu$  αναφέρονται στο ‘Matrix effect’ επομένως σκοπός στην ποσοτική ανάλυση είναι να εξαλειφθούν τα  $\mu_i$  και  $\mu_t$  ώστε να απλοποιηθεί η ποσοτική ανάλυση (Περδικάκης, 2003).

Σύμφωνα με την προηγούμενη εξίσωση ισχύει:

$$I_f / I_{f0} = X_f * (\mu_f / \mu_t) \text{ όπου:}$$

$X_f$ : το βάρος μιας φάσης αναφοράς που προστέθηκε στο άγνωστο δείγμα  $X_0$ .

Με διαίρεση κατά μέλη των παραπάνω προκύπτει :

$$(I_i / I_f) * (I_{f0} / I_{i0}) = (X_i / X_f) * (\mu_i / \mu_f)$$

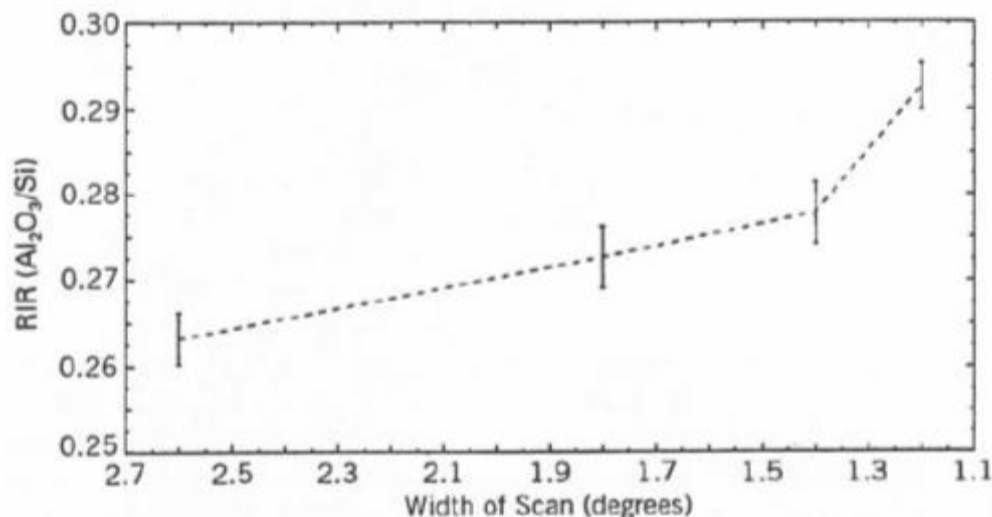
όπου με φάση αναφοράς το κορούνδιο  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε αναλογία 50:50, προκύπτει:

$$I_i / I_c = K_i$$

Ο όρος  $K_i$  ονομάζεται συντελεστής της ποσοτικής ανάλυσης RIR, και εάν είναι γνωστός μπορεί να πραγματοποιηθεί ποσοτική ανάλυση χωρίς προσθήκη κορούνδιου με κανονικοποίηση του συνόλου στα 100 με την ακόλουθη εξίσωση που είναι και η εξίσωση της αποκαλούμενης μεθόδου Reference Intensity Ratio (RIR) ως εξής :

$$X_i = I_i / K_i / \sum_{i=1}^n I_i / K_i$$

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει γρήγορη ποσοτική ανάλυση χωρίς δείγματα αναφοράς, μόνο με τη χρήση γνωστών  $K_i$ , και θεωρείται ημιποσοτική λόγω της εξάρτησης του  $K_i$  από διάφορες παραμέτρους.



**Διάγραμμα 2.4 - Το εύρος των RIR ως αποτέλεσμα του ελέγχου σάρωσης**  
 πηγή: Jenkins R & de Vries J.J. (1977), *An Introduction to Powder Diffraction*, p. 35, Fig. 46, N.V.  
 Philips Eindhoven, The Netherlands

## 2.9 Ποσοτικός προσδιορισμός με προσθήκη προτύπου

Αυτή η μέθοδος απαιτεί ποικιλία προτύπων περίθλασης που λειτουργούν σε παρασκευασμένα δείγματα στα οποία αρκετές ποσότητες ενός πολύ γνωστού προτύπου standard, β, προστίθενται στο άγνωστο μίγμα που περιέχει τη φάση α και αναλύεται το κάθε μίγμα. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως για χημική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF). Η μέθοδος περιλαμβάνει την προσθήκη μιας γνωστής ποσότητας ενός καλά χαρακτηρισμένου προτύπου. Οι βασικές δυσκολίες με αυτή τη μέθοδο περιλαμβάνουν σχολαστική προετοιμασία του δείγματος, απαίτηση για ομοιόμορφο μέγεθος κρυσταλλίτη μεταξύ δειγμάτων και στάνταρ, και την αναγκαιότητα μίας καλώς αναμεμιγμένης τυχαίας σκόνης δείγματος. Σημαντική είναι δημιουργία μιας εκτεταμένης βάσης δεδομένων περίθλασης για γνωστά μείγματα του εσωτερικού προτύπου με μεμονωμένες φάσεις που βρίσκονται στο δείγμα. Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους εφαρμόζονται καλύτερα σε περιπτώσεις που περιλαμβάνουν χαρακτηρισμό συγκεκριμένων υλικών με παρόμοια φάση (Connolly 2012).

## 2.10 Ποσοτικός προσδιορισμός με προσθήκη εσωτερικού προτύπου

Η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου με τις τροποποιήσεις του, είναι η ευρέως εφαρμοζόμενη τεχνική για την ποσοτική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X. Αυτή η

μέθοδος ξεπερνά το πρόβλημα του συντελεστή απορρόφησης μάζας του μείγματος ( $\mu / \rho$ ) με διαίρεση δύο εξισώσεων έντασης:

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} = k \frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}}$$

όπου  $\alpha$  είναι η φάση που πρόκειται να καθοριστεί,  $\beta$  είναι το εσωτερικό πρότυπο και  $k$  είναι η σταθερά βαθμονόμησης (Connolly, 2012). Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου απαιτεί προσεκτική προετοιμασία των προτύπων για τον προσδιορισμό των καμπυλών βαθμονόμησης, και επιλογή προτύπου που δεν παρουσιάζει επικαλύψεις με τις ανακλάσεις των φάσεων προς ποσοτικοποίηση.

## 2.11 Αποτελέσματα Θεωρητικής Ανάλυσης

Η βιομηχανία χρησιμοποιεί μπεντονίτη για τις εγγενείς φυσικές ιδιότητές του ή για τις φυσικές ιδιότητες που μπορεί να προσδώσει ως πρόσθετο σε άλλο υλικό ή προϊόν. Η διεξοδική κατανόηση της χημείας και της δομής του σμεκτίτη, είναι απαραίτητη για την σωστή ανάπτυξη των εφαρμογών του μπεντονίτη. Οι κυριότερες εφαρμογές του μπεντονίτη περιλαμβάνουν την ανάμειξή του με νερό. Ρυθμίζοντας την περιεκτικότητα σε νερό σε συνδυασμό με μια δεδομένη ποσότητα από άργιλο, μπορούν να αναπτυχθούν ιδιότητες, που χρησιμοποιούνται ευρέως για βιομηχανικές εφαρμογές διαφόρων τύπων..

Σε χαμηλούς λόγους νερού προς μπεντονίτητο μείγμα βρίσκει εφαρμογή ως συγκολλητικός παράγοντας για μια ποικιλία υλικών επειδή η μεγάλη συνοχή του μείγματος το καθιστά πιο άκαμπτο από το πλαστικό. Συνεπώς, τέτοια μείγματα βρίσκουν εφαρμογή για τη σύνδεση άμμου χυτηρίων, σε ζωοτροφές, μονωτικά υλικά, και τακονιτικά σιδηρομεταλλεύματα.

Όταν αυξάνεται ο λόγος ύδατος προς μπεντονίτη, στο μείγμα αναπτύσσεται πλαστικότητα, όταν το περιεχόμενο του νερού βρίσκεται μεταξύ των ορίων πλαστικότητας και υδαρότητας. Αυτός ο συνδυασμός αργίλου-νερού βρίσκει εφαρμογή ως παράγοντας ρύθμισης πλαστικότητας σε ορισμένα είδη κεραμικών και στο σκυρόδεμα.

Οι πολύ υψηλές αναλογίες νερού προς άργιλο τελικά σχηματίζουν εναιωρήματα τα οποία έχουν πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, με το κυριότερο να είναι οι λάσπες γεωτρήσεων και

ρευστά για την περιστροφική βιομηχανία γεώτρησης. Ακόμη τα αιωρήματα μπεντονίτη βρίσκουν εφαρμογές στα φάρμακα και στην καταπολέμηση των δασικών πυρκαγιών ως επιβραδυντικά υλικά της φωτιάς.

Σημαντικές ποσότητες μπεντονίτη βρίσκουν εφαρμογή στον κλάδο των χημικών, ως συστατικό εντομοκτόνων ακόμα και ως γαλακτωματοποιητής και σταθεροποιητής γαλακτώματος.

Ο μπεντονίτης αντιδρά με πολλά οργανικά υλικά και ορισμένα από αυτά τα οργανικά προϊόντα και οργανικά διαλύματα. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία πηκτωμάτων με εφαρμογές στοναποχρωματισμόελαίων και για να πήξει το ίζημα σε εδώδιμα υγρά όπως οι μύρες και τα κρασιά. (Clem & Doehler, 1961)



## **Κεφάλαιο 3 Ερευνητικό Μέρος**

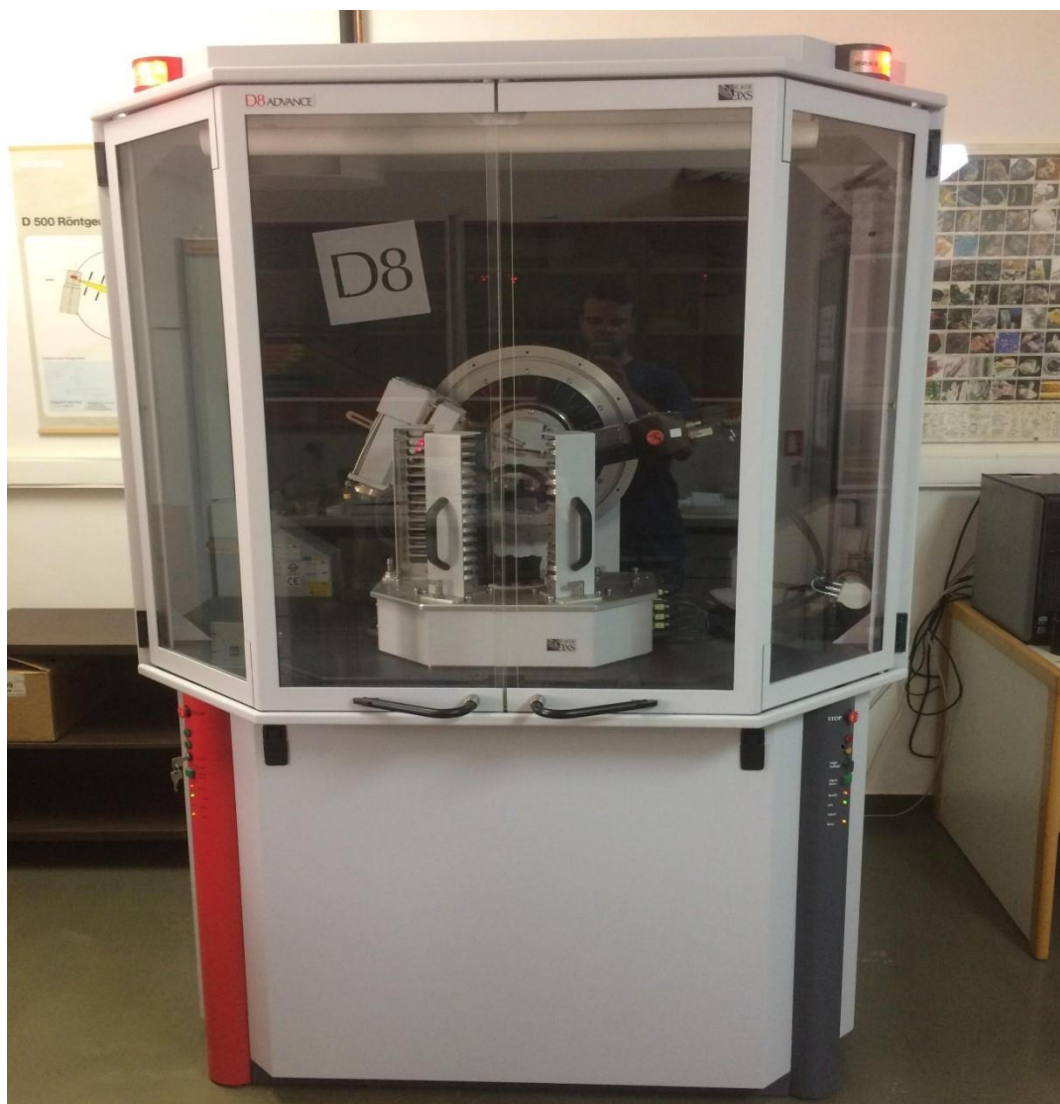
### **3.1 Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές τεχνικές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε για την επεξεργασία των δειγμάτων. Η έρευνα περιλαμβάνει την επεξεργασία και ανάλυση δειγμάτων μπεντονίτη. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD) με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος Eva για τη ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων και εν συνέχεια του προγράμματος AUTOQUAN για τη ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων.

### **3.2 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων – X (XRD)**

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) με το λογισμικό πρόγραμμα EVA. Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο D8 Advance της εταιρείας BrukerAxs, που διαθέτει το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Οι συνθήκες λειτουργίας της λυχνίας Cu με καταμετρητή LynxEye και φίλτρο Ni, με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ήταν: τάση  $U = 35 \text{ kV}$ , ένταση  $I = 35 \text{ mA}$ . Τα ακτινογραφήματα, ελήφθησαν μεταξύ  $4^\circ - 70^\circ$ , με βήμα  $0.02^\circ$  και χρόνο ανά βήμα 63 sec.



**Εικόνα 3.1 - Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης**

### **3.3 Πρόγραμμα AutoQuan**

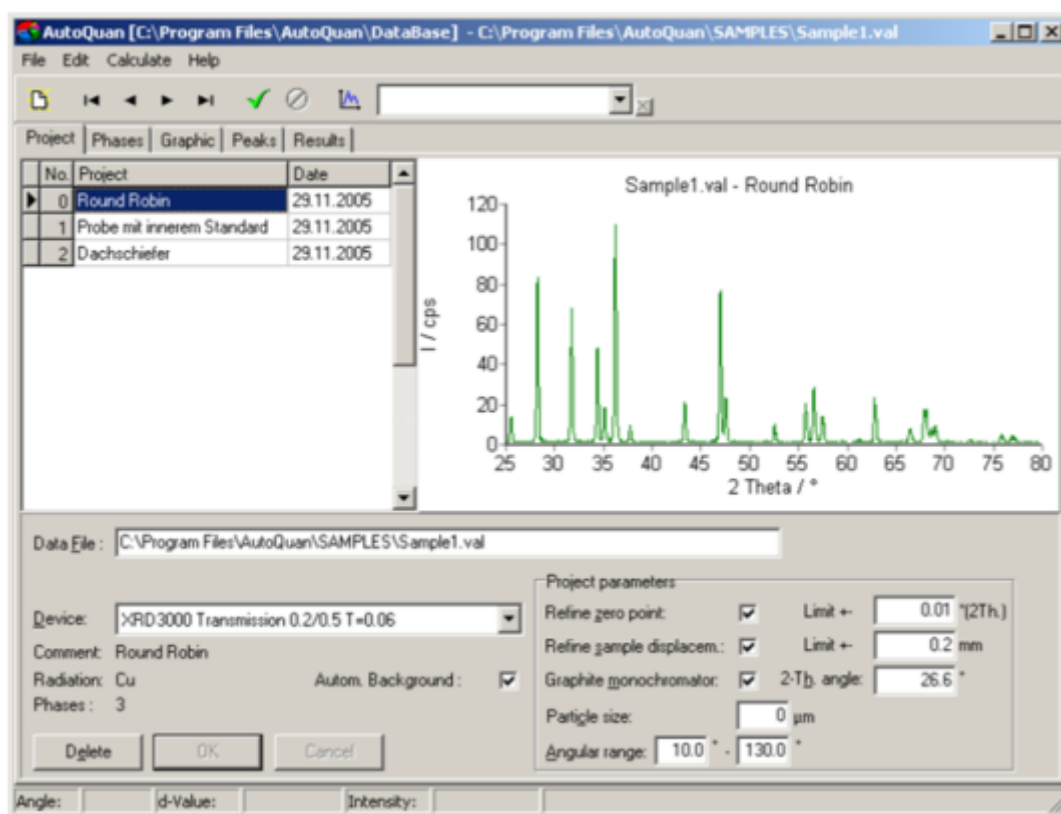
Η μέθοδος Rietveld έχει καταστεί αποτελεσματική μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης φάσης τα τελευταία χρόνια. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αποτελεσματικότερη χρήση του ακτινογραφήματος.

Ο κώδικας BGMN® έχει εξαιρετική ευχρηστία που δεν απαιτεί καμία ενέργεια από πλευράς χρήστη κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με το διαχωρισμό και τον προκαταρκτικό υπολογισμό της συνάρτησης γεωμετρίας, αφενός, και αφετέρου με τον περιορισμό του εύρους των τιμών όλων των παραμέτρων.

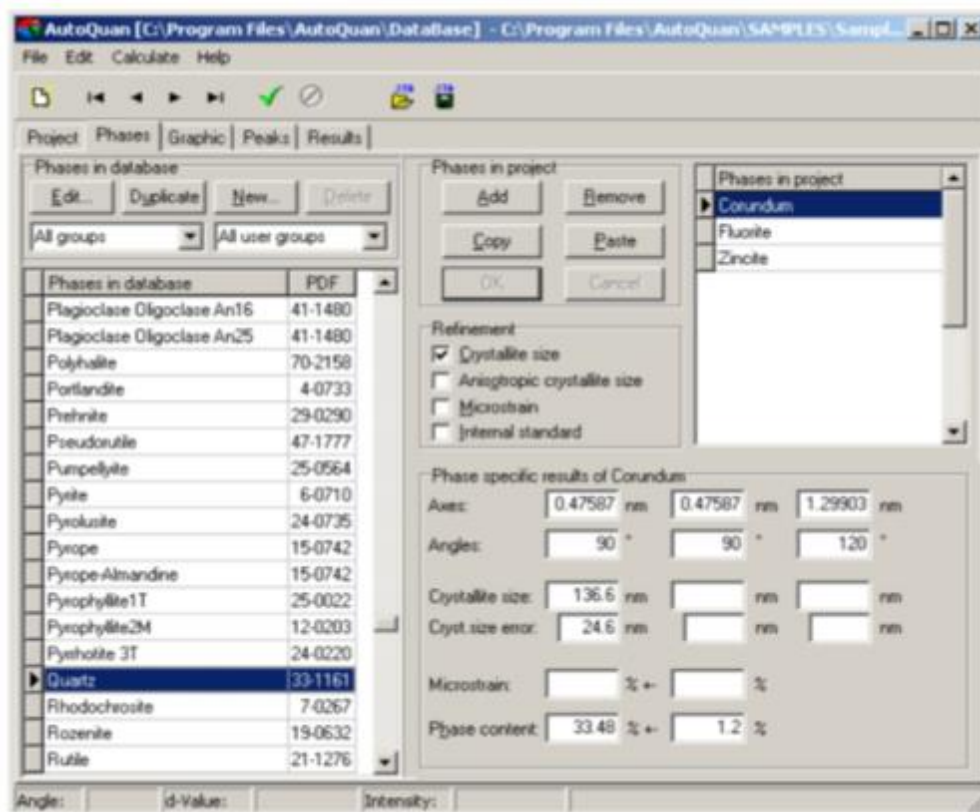
Το πρόγραμμα AUTOQUAN συνδυάζει το αναλυτικό δυναμικό του κώδικα BGMN® με μια εύκολη στη χρήση επιφάνεια εργασίας. Μετά την επιλογή των αρχείων πρωτογενών δεδομένων (rawfiles), τη συνάρτηση γεωμετρίας και τις φάσεις που περιέχονται στο δείγμα, ξεκινά ο υπολογισμός. Ένα πρωταρχικό στοιχείο του AUTOQUAN είναι η βάση δεδομένων φάσης, η οποία είναι επεκτάσιμη για νέα δεδομένα που λαμβάνει από νέες μετρήσεις.

Η αποθήκευση των μετρούμενων τιμών, των συναρτήσεων γεωμετρίας και των αποτελεσμάτων διευκολύνουν περαιτέρω υπολογισμούς. Ο κατάλογος των αποτελεσμάτων υποστηρίζεται από μια δεξαμενή αναφορών με δυνατότητα εξαγωγής αποτελεσμάτων από ένα πρότυπο εφαρμογών.

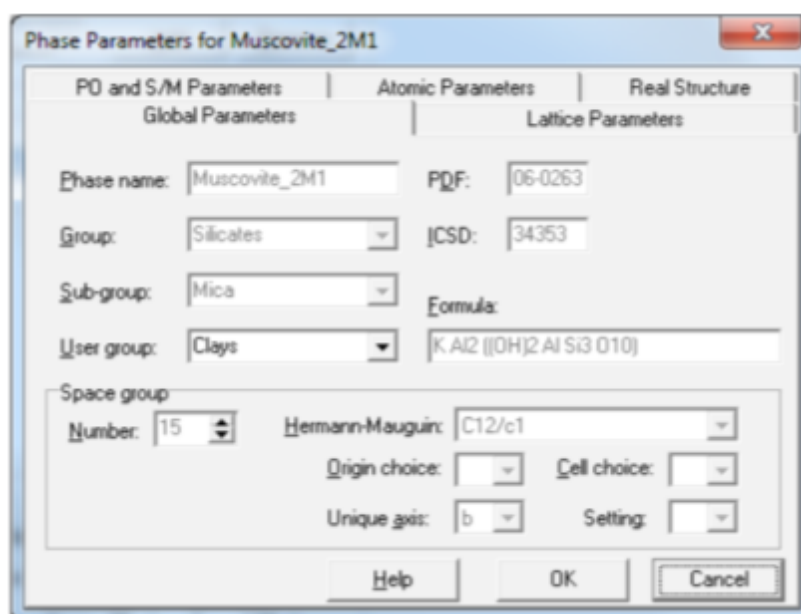
Στην διαχείριση βάσεων δεδομένων έργων, γίνεται επιλογή από υπάρχοντα έργα και δημιουργία ενός μητρώου έργων με αποθηκευμένες όλες τις παραμέτρους.



Εικόνα 3.2 - Παράθυρο διαχείρισης βάσεων δεδομένων έργων, γενική επιλογή έργων



Εικόνα 3.3 - Παράθυρο διαχείρισης φάσεων



Εικόνα 3.4 - Παράθυρο παραμετροποίησης φάσεων

PO and S/M Parameters		Atomic Parameters		Real Structure	
Global Parameters			Lattice Parameters		
	Start value:	Lower limit:	Upper limit:		
A:	0.53500 nm	0.51900 nm	0.55100 nm		
B:	0.92670 nm	0.89890 nm	0.95450 nm		
C:	1.42700 nm	1.38420 nm	1.46980 nm		
Alpha:	90.00 °	0.00 °	0.00 °		
Beta:	96.30 °	96.00 °	96.60 °		
Gamma:	90.00 °	0.00 °	0.00 °		

OK  
Cancel  
Help

Εικόνα 3.5 - Οι παράμετροι κρυσταλλικού πλέγματος χρησιμεύουν για την εισαγωγή και την απεικόνιση των παραμέτρων πλέγματος και το κατώτερο και το ανώτερο όριο του υπολογισμού της εκλέπτυνσης

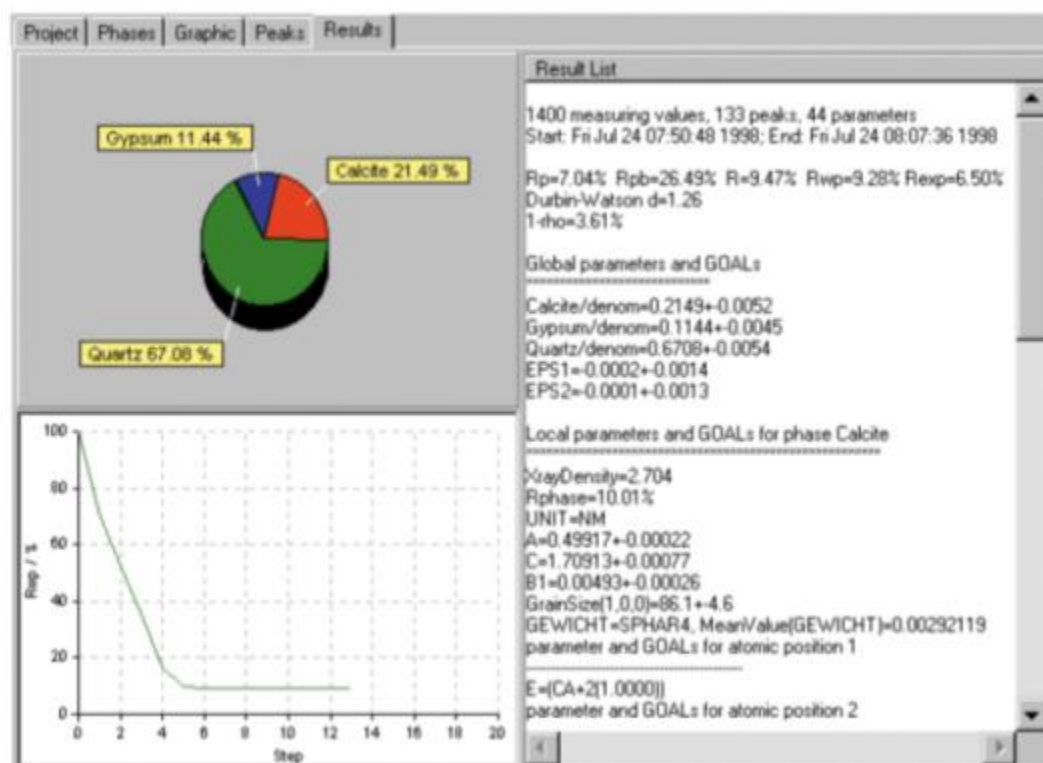
Global Parameters		Lattice Parameters	
PO and S/M Parameters		Atomic Parameters	
Preferred orientation			
Spherical harmonics order:	2		
Limit 2:	6.00	Limit 6:	0.00
Limit 4:	10.00	Limit 8:	0.00
Crystallite size and microstrain			
Crystallite size:	<input checked="" type="checkbox"/>	Direction 1:	
Limit:	0.008	Direction 2:	
Anisotropic size:	<input checked="" type="checkbox"/>	Direction 3:	
Microstrain:	<input type="checkbox"/>	Limit:	0.00000
Anisotropic strain:	<input type="checkbox"/>		

OK  
Cancel  
Help

Εικόνα 3.6 - Οι παράμετροι PO και S / M του καταλόγου χρησιμεύουν για την εισαγωγή και την εμφάνιση των παραμέτρων για προτιμώμενο προσανατολισμό, μέγεθος κρυσταλλίτη και μικροπαραμόρφωση

Global Parameters			Lattice Parameters				
PO and S/M Parameters			Atomic Parameters		Real Structure		
No.	Ion	Wy.	Ion:	Mg+2	FE+2		OK
1	Mg+2	a	SOF:	0.68	0.32	0.00	Cancel
2	Mg+2	g	<input checked="" type="checkbox"/> refine	<input type="checkbox"/> refine			Help
3	O-2	i	<input type="checkbox"/> refine independent				
4	O-2	i	L. limit:	0.00	0.00		
5	Si+4	i	U. limit:	1.00	1.00	Ih. displ:	0.0100
6	O-2	i	Wyckoff position:	h	0 y 1/2		
7	O-2	i	x:	0.0000	y:	0.8336	z:
8	O-2	i					
9	O-2	i					
10	Mg+2	h					
Add Remove							

Εικόνα 3.7 - Ο πίνακας καταχωρήσεων Ατομικές Παράμετροι χρησιμεύει για την εισαγωγή και την απεικόνιση παραμέτρων που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της φάσης.



Εικόνα 3.8 - Παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης

## **Κεφάλαιο 4 Προετοιμασία Δειγμάτων Και Αποτελέσματα**

### **4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων**

Για τις ανάγκες της εργασίας εξετάσθηκαν συνολικά 49 δείγματα, εκ των οποίων τα 42 αντιστοιχούν σε αδημοσίευτα δεδομένα τα οποία και παραχωρήθηκαν από τον επιβλέποντα της εργασίας, ενώ για 7 δείγματα παρήχθησαν εξ αρχής πρωτογενή δεδομένα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Από την συνολικό αριθμό των δειγμάτων 35 προέρχονται από την Ελλάδα (διαφορετικές περιοχές της Μήλου και Κιμώλου) ενώ τα υπόλοιπα 14 προέρχονται από το Wyoming Η.Π.Α. Τα δείγματα ελήφθησαν σε μέγεθος κόκκου > 2mm και λειοτριβήθηκαν σε γουδί ώστε να γίνουν λεπτόκοκκα (πούδρα) αφού πρώτα ξηράνθηκαν στους 110°C για να φύγει η υγρασία. Στην συνέχεια αναλύθηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-X.

Παρασκευάστηκαν ολικά μη προσανατολισμένα δείγματα, τα οποία τοποθετήθηκαν με χρήση ειδικού δειγματοφορέα με πλευρική εγκοπή, εντός του οργάνου.

**Πίνακας 4.1 - Κωδικοί και περιοχές προέλευσης δειγμάτων που εξετάσθηκαν**  
**Με (\*) επισημαίνονται τα δείγματα για τα οποία παρήχθησαν πρωτογενή δεδομένα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής**

Κωδικός δείγματος	Περιοχή	Κωδικός δείγματος	Περιοχή
AG 1.1*	Αγία Ειρήνη, Μήλος	D7C	Wyoming, USA
AG 1.2*	Αγία Ειρήνη, Μήλος	D7F	Wyoming, USA
AG 2.1*	Αγία Ειρήνη, Μήλος	GRAY KIMOLOS	Κίμωλος
AG 4.3*	Αγία Ειρήνη, Μήλος	BELLE FOURCHE	Wyoming, USA
AG 4.7*	Αγία Ειρήνη, Μήλος	BNLY P995	Wyoming, USA
AG13.5*	Αγία Ειρήνη, Μήλος	BNLY P2004	Wyoming, USA
AG 15.8*	Αγία Ειρήνη, Μήλος	DBED	Wyoming, USA
AG 5.5	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M1-AGERIA	Αγγεριά, Μήλος
AG 5.6	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M2-ZOULIAS	Ζούλιας, Μήλος
AG 5.7	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M3-KOUFI	Κουφή, Μήλος
AG 5.8	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M4-AG.IRENE	Αγία Ειρήνη, Μήλος
AG 5.9	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M5-AGERIA	Αγγεριά, Μήλος
AG 5.10	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M9-ZOULIAS	Ζούλιας, Μήλος
AG 5.11	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M10-A.HORIO	Άσπ. Χωριό, Μήλος
AG 10.5	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M12-A.HORIO	Άσπ. Χωριό, Μήλος
AG 10.6	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M14-KOUFI	Κουφή, Μήλος
AG 10.7	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M17-KOUFI	Κουφή, Μήλος
AG10.8	Αγία Ειρήνη, Μήλος	M18-AG.IRENE	Αγία Ειρήνη, Μήλος
AG 10.9	Αγία Ειρήνη, Μήλος	RUSTY BED	Wyoming, USA
AG 10.10	Αγία Ειρήνη, Μήλος	SAZ-1	Wyoming, USA
AG 11.12	Αγία Ειρήνη, Μήλος	TROGALAS BULK	Τρογαλάς, Μήλος
BCHY P2026	Wyoming, USA	YELLOW KIMOLOS	Κίμωλος
10 <sup>TH</sup> BED 1	Wyoming, USA	YCMY P2026	Wyoming, USA
10 <sup>TH</sup> BED 2	Wyoming, USA	YNHY P995	Wyoming, USA
BCLY P2026	Wyoming, USA		



## 4.2 Αποτελέσματα

Στις επόμενες σελίδες παρατίθενται τα ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων στα υπό εξέταση δείγματα μπεντονίτη, όπως προέκυψε τα αποτελέσματα των πειραμάτων, όπως προέκυψε από την εφαρμογή της μεθόδου Rietveld με το λογισμικό Autoquan. Πρώτα παρουσιάζονται τα δείγματα σε ποσοτική και ποιοτική ανάλυση με τα Rwp για κάθε ορυκτολογική φάση καθώς επίσης και το ποσοστιαίο σφάλμα της μοντελλοποίησης με το πρόγραμμα Autoquan. Εν συνεχεία παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων ομαδοποιημένα για την ευκολότερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Για λόγους ευκολίας για τα ονόματα των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν συντμήσεις με βάση την εργασία των Whitney et al., 2010.

**Πίνακας 4.2 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων -  
 δειγμάτων AG 1.1, AG 1.2, AG 2.1, AG 4.3, AG 4.7, AG 13.5, AG 15.8, AG 5.5, AG 5.6**

<b>Φάση/Δείγμα</b>	<b>AG 1.1</b>	<b>AG 1.2</b>	<b>AG 2.1</b>	<b>AG 4.3</b>	<b>AG 4.7</b>	<b>AG 13.5</b>	<b>AG 15.8</b>	<b>AG 5.5</b>	<b>AG 5.6</b>
Cal	<b>6.3</b>	<b>9.2</b>	<b>5.5</b>	<b>4.5</b>	<b>2.4</b>	<b>1.3</b>	<b>0.6</b>	<b>21.1</b>	<b>1.5</b>
Smec	<b>89.7</b>	<b>88.6</b>	<b>93.7</b>	<b>92.3</b>	<b>86.3</b>	<b>94.8</b>	<b>99.0</b>	<b>74.5</b>	<b>91.0</b>
Gyps	<b>1.9</b>	n.d.	n.d.	n.d.	<b>3.3</b>	n.d.	n.d.	<b>1.1</b>	<b>3.9</b>
Illit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<b>6.5</b>	n.d.	n.d.	<b>1.6</b>	<b>1.4</b>
Qz	<b>2.1</b>	<b>1.1</b>	<b>0.8</b>	<b>1.6</b>	<b>1.5</b>	<b>2.9</b>	<b>0.4</b>	n.d.	n.d.
Chl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<b>0.6</b>	n.d.
Dol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<b>0.1</b>	n.d.
Kln	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<b>0.1</b>
Bt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<b>2.1</b>
Pl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kfs	n.d.	<b>1.2</b>	n.d.	<b>1.7</b>	n.d.	<b>1.0</b>	n.d.	n.d.	n.d.
Ant	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Si	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Jrs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cop	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Crs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cpt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ms	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cbs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dia	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Met	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Σφάλμα (%)</b>	<b>1.76</b>	<b>2</b>	<b>1.75</b>	<b>3.7</b>	<b>4.01</b>	<b>1.18</b>	<b>1.02</b>	<b>2.35</b>	<b>2.13</b>

**Πίνακας 4.3 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων AG 5.7, AG 5.8, AG 5.9, AG 5.10, AG 5.11, AG 10.5, AG 10.6, AG 10.7, AG 10.8**

<b>Φάση/Δείγμα</b>	<b>AG 5.7</b>	<b>AG 5.8</b>	<b>AG 5.9</b>	<b>AG 5.10</b>	<b>AG 5.11</b>	<b>AG 10.5</b>	<b>AG 10.6</b>	<b>AG 10.7</b>	<b>AG 10.8</b>
Cal	8.4		8.5	10.1	12.5	0.3	3.5	5.3	4.6
Smec	69.3	87.8	71.0	83.3	83.8	98.2	94.2	89.5	74.3
Gyps	11.7	7.4	13.3	0.3	0.2	1.1	0.4	0.2	11.9
Illit	3.7	1.7		2.5	2.3			5.0	7.6
Qz	0.3	0.9	1.4	2.8	1.9		1.2		0.3
Chl	1.0	n.d.	2.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kln	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kfs	5.5	2.1	2.7	1.0					
Ant					0.6		0.6		0.2
Si						0.5			1.0
Jrs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cop??	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Crs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cpt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ms	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cbs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dia?	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Met	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Σφάλμα (%)	5.51	1.5	5.54	5.18	1.91	1.63	1.53	2.5	7.42

**Πίνακας 4.4 - Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων AG 10.9, AG 10.10, AG 11.12, BCHY P2026, 10TH BED1, 10TH BED 2, BCLY P2026, D7C, D7F**

Φάση/Δ είγμα	AG 10.9	AG 10.10	AG 11.12	BCHY P2026	10 <sup>TH</sup> BED1	10 <sup>TH</sup> BED 2	BCLY P2026	D7C	D7F
Cal	1.7	3.9	16.7		0.2			2.3	
Smec	59.3	78.1	78.7	75.2	62.9	55.2	81.9	70.6	79.1
Gyps	23.2	10.1							
Illit		6.6	4.6						
Qz				6.6	0.9	0.6	3.1	12.8	1.5
Chl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kln	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.89	0.72
Pl	n.d.	n.d.	n.d.	<b>9.9</b>	2.5	6.3	13.3	8.7	7.1
Kfs	n.d.	n.d.	n.d.	<b>4.1</b>	5.4	<b>3.2</b>	1.8	2.5	3.4
Ant	0.5					0.7			
Si	0.7					0.3			
Jrs	9.9	n.d.	n.d.	4.3	10.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cop??	4.6	1.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	0.1	n.d.
Crs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12.9	n.d.	n.d.	2.0
Cpt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.8	14.5	n.d.	0.1	6.3
Ms	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.9	n.d.	n.d.	n.d.
Cbs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1	n.d.	n.d.	n.d.
Gth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dia?	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
met	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Σφάλμα (%)	3.08	2.22	0.95	8.21	4.01	3.68	7.78	5.58	4.09 <sup>i</sup>
---------------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------------------

**Πίνακας 4.5 -Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων GRAY KIMOLOS, BELLE FOURCHE, BNLY P995, BNLY P2004, DBED, M1-AGERIA, M2-ZOULIAS, M3-KOUFI, M4-AG.IR**

Φάση/Δ είγμα	GRAY KIMOL OS	BELLE FOURC HE	BNLY P995	BNLY P2004	DBED	M1- AGERI A	M2- ZOULI AS	M3- KOUFI	M4- AG.IR
Cal	1.5	n.d.	2.3	1.7	n.d.	1.1	1.0	2.9	1.6
Smec	80.0	83.6	70.6	66.0	59.2	76.0	53.5	89.1	61.6
Gyps	23.2	0.6				8.3			
Illit		n.d.	n.d.						
Qz		8.6	12.8	12.8	4.1	2.3	1.1	1.1	3.4
Chl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.4	n.d.	n.d.
Kln	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.7	n.d.	n.d.	n.d.
Bt	n.d.	n.d.	2.9	0.7	2.1	n.d.	n.d.	1.12	n.d.
Pl	5.0	6.0	8.7	11.4	15.8	n.d.	36.9	3.7	1.2
Kfs	3.9	1.1	2.5	1.6	n.d.	2.8	2.7	2.1	19.5
Ant	n.d.					0.8			1.1
Si	n.d.					0.2			0.2
Jrs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cop??	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sd	n.d.	n.d.	0.1	5.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1
Crs	10.0	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cpt	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	12.0	n.d.	4.6	n.d.	n.d.
Ms	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cbs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Dia?	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	n.d.
met	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.
Σφάλμα (%)	13.5	14.8	<b>5.52</b>	4.02	8.05	16	17	13.61	16.33

**Πίνακας 4.6 -Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων M5-AGERIA, M9-ZOULIAS, M10-A.HOR., M12-A.HOR, M14, M17, M18, RUSTY BED, SAZ-1**

Φάση/Δ είγμα	M5- AGERI A	M9- ZOULI AS	M10- A.HOR.	M12- A.HOR	M14	M17	M18	RUSTY BED	SAZ-1
Cal	4.3	6.5	1.0	n.d.	1.4	2.8	4.7	<b>n.d.</b>	2.5
Smec	<b>92.9</b>	<b>80.1</b>	<b>71.0</b>	<b>83.9</b>	<b>90.6</b>	<b>79.7</b>	<b>82.0</b>	<b>79.4</b>	<b>82.2</b>
Gyps	<b>1.7</b>							0.6	
Illit		n.d.	n.d.			11.8	8.0		
Qz	n.d.	2.7	2.9	<b>1.3</b>				4.8	8.9
Chl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kln	n.d.	0.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.3	n.d.
Pl	n.d.	9.9	20.7	<b>2.5</b>	5.3	2.0	5.8	8.2	3.8
Kfs	n.d.	n.d.	4.4	<b>0.8</b>	2.8	<b>n.d.</b>	n.d.	3.7	2.4
Ant	0.6					n.d.			
Si	n.d.					n.d.			0.2
Jrs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cop??	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Crs	n.d.	n.d.	n.d.	11.5	n.d.	3.8	n.d.	n.d.	n.d.
Cpt	0.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Ms	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cbs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dia?	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
met	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Σφάλμα (%)	14.42	13.42	14.19	13.02	12.21	13.19	13.76	7.01	6.24

**Πίνακας 4.7 -Ποσοτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων - δειγμάτων TRO.B, YE.KI, YCMY P2026, YNHY P995**

Φάση/Δείγμα	TRO.B	YE.KI	YCMY P2026	YNHY P995
Cal	1.9	2.5	0.6	2.5
Smec	93.6	86.9	84.8	82.2
Gyps	3.0	n.d.		
Illit	1.5	n.d.	n.d.	
Qz	n.d.	n.d.	3.2	8.9
Chl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kln	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pl	n.d.	4.6	8.0	3.8
Kfs	n.d.	n.d.	3.0	2.4
Ant	n.d.			
Si	n.d.		0.4	0.2
Jrs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cop??	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Crs	n.d.	5.9	n.d.	n.d.

Cpt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ms	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cbs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dia?	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
met	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Σφάλμα (%)	15.54	15.72	<b>6.02</b>	7.24

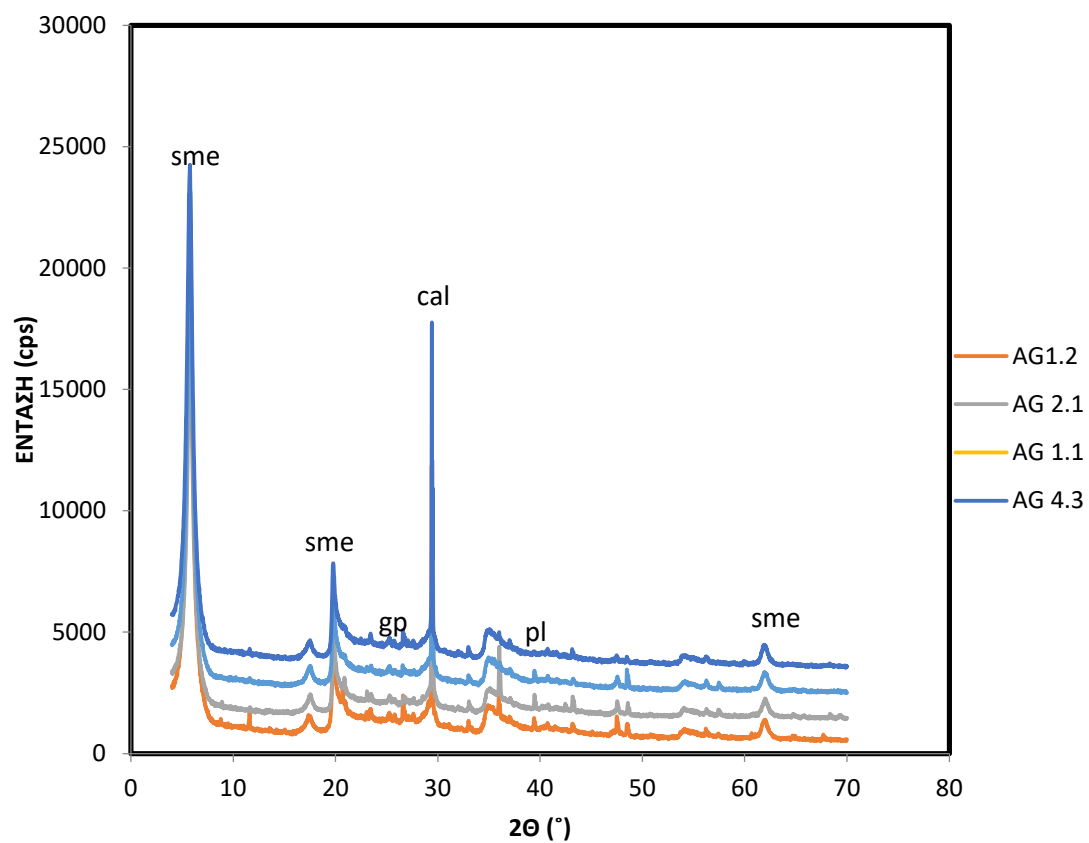
---

## Παράρτημα

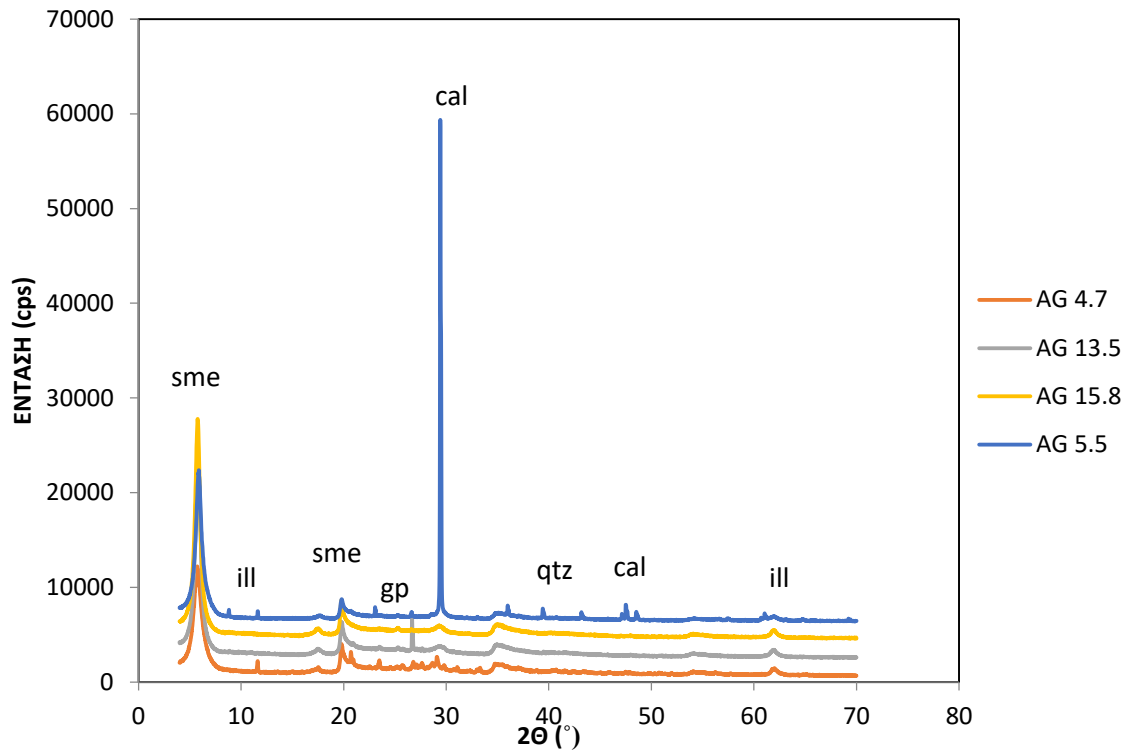
		Sd=siderite
Cal =	calcite	Crs=cristobalite
Smec=	smectite	Cpt=clinoptilolite
Gyps=	gypsum	Mgs=magnesite
Illit=	illite	Cbs=gibbsite
Qz=	Quartz	Gth=goethite
Chl=	Chlorite	Dia=diaspore
Dol=	Dolomite	Mag=magnesite
Kln=	Kaolinite	Met=hematite
Bt=	biotite	
Cop=	Copiapite	
Pl=	plagioclase	
Kfs=	K-feldspar	
Ant=	anatase	
Si=	sanidine	
Jrs=	Jarosite	



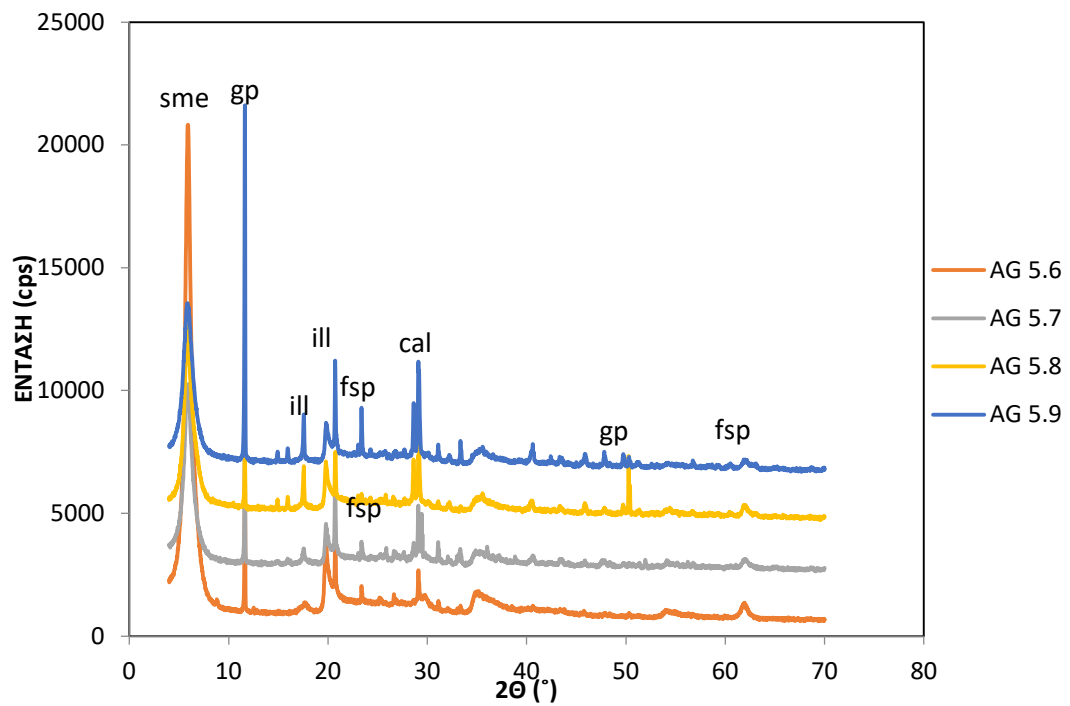




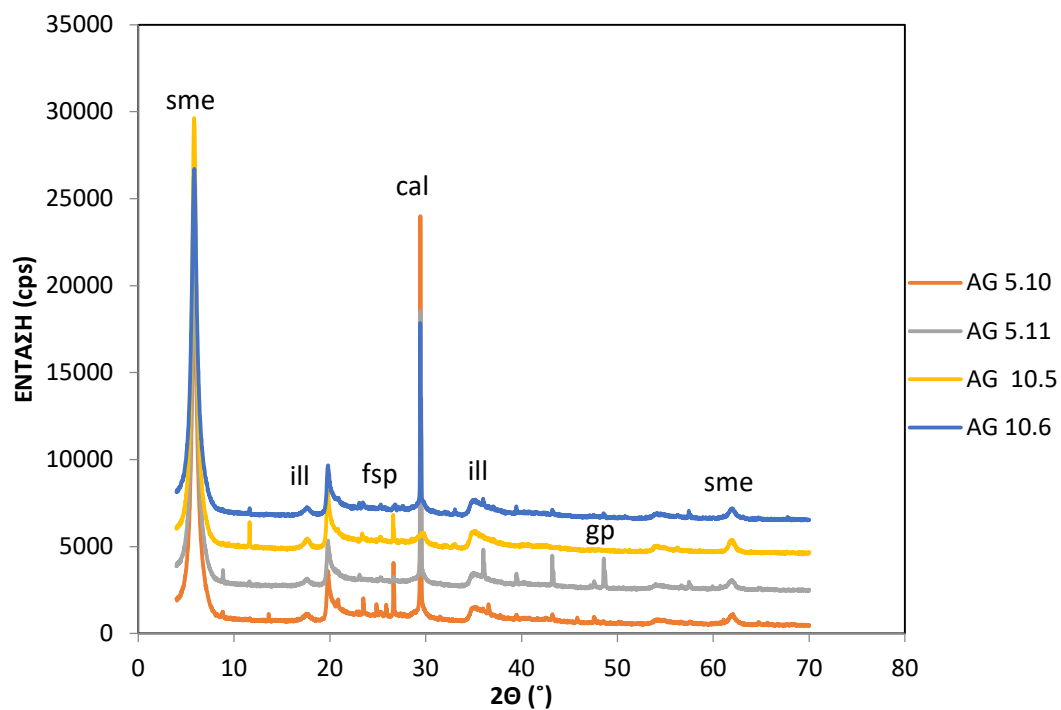
**Διάγραμμα 4.1 - Ακτινοδιαγράμματα από δείγματα μπετονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος**



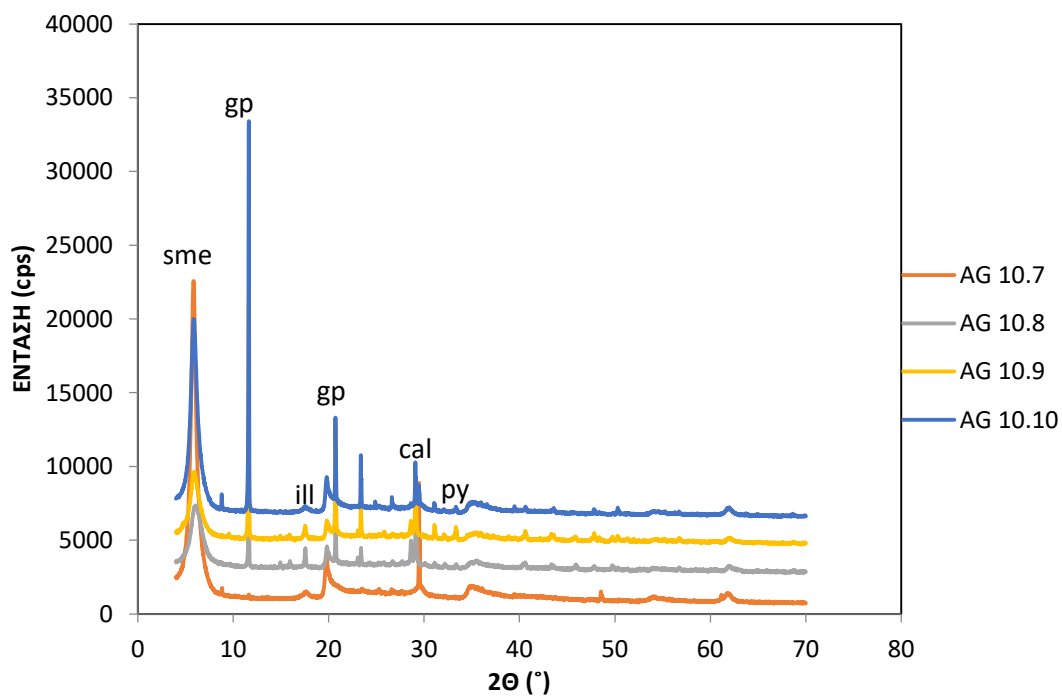
Διάγραμμα 4.2 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος



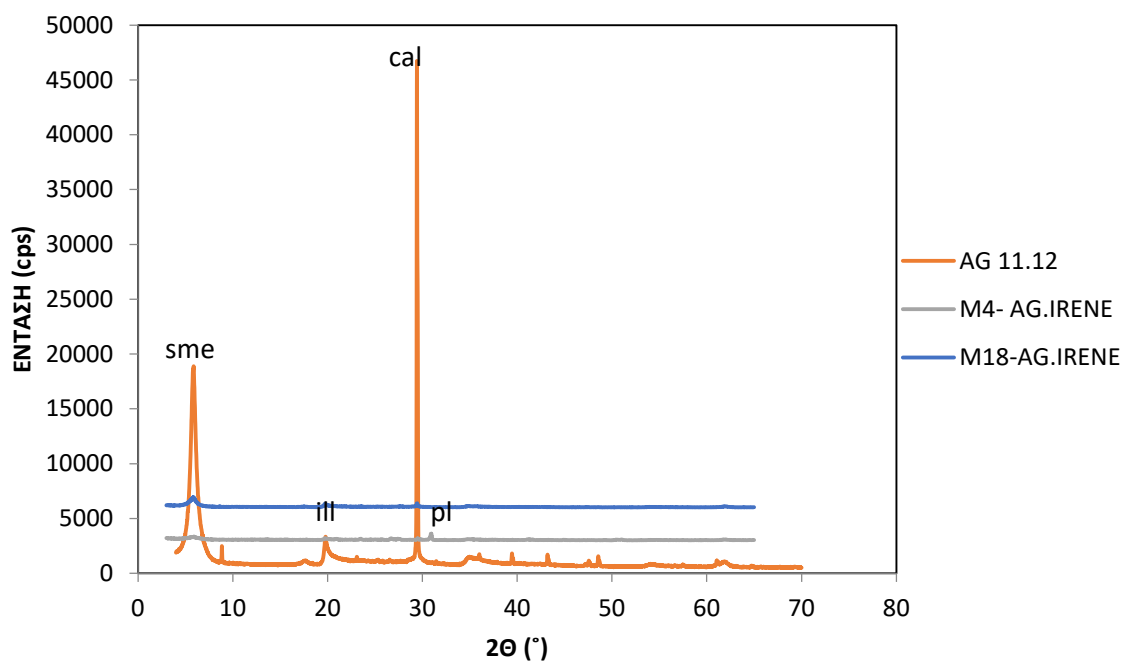
Διάγραμμα 4.3 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος



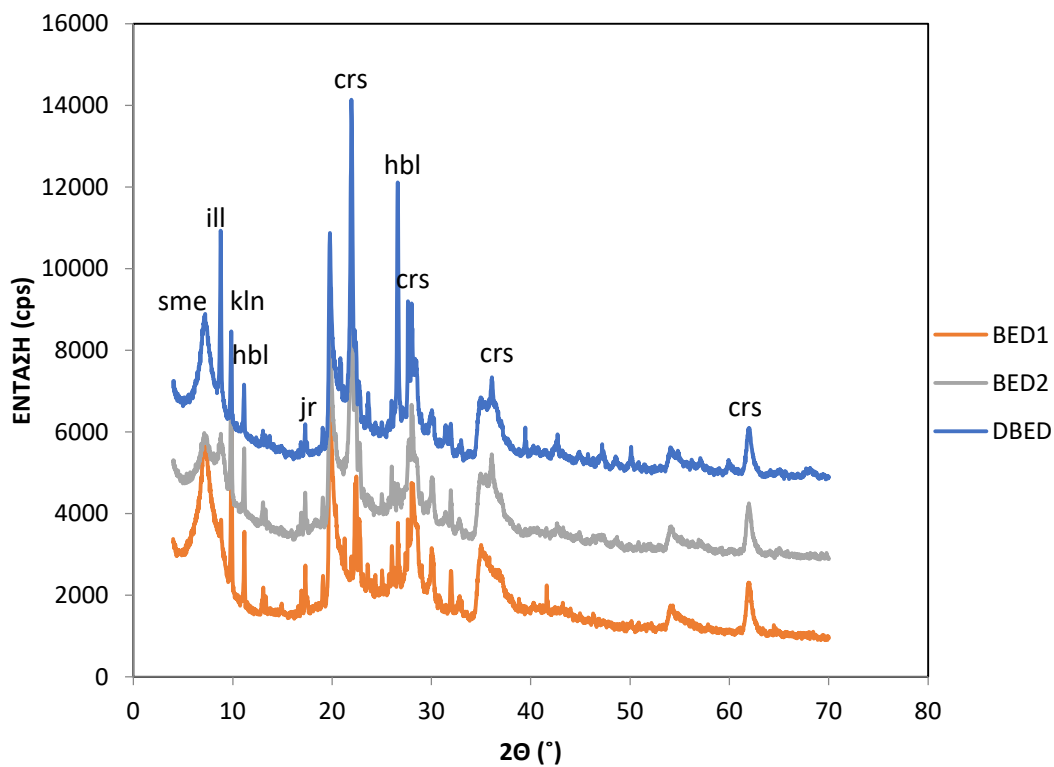
Διάγραμμα 4.4 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος



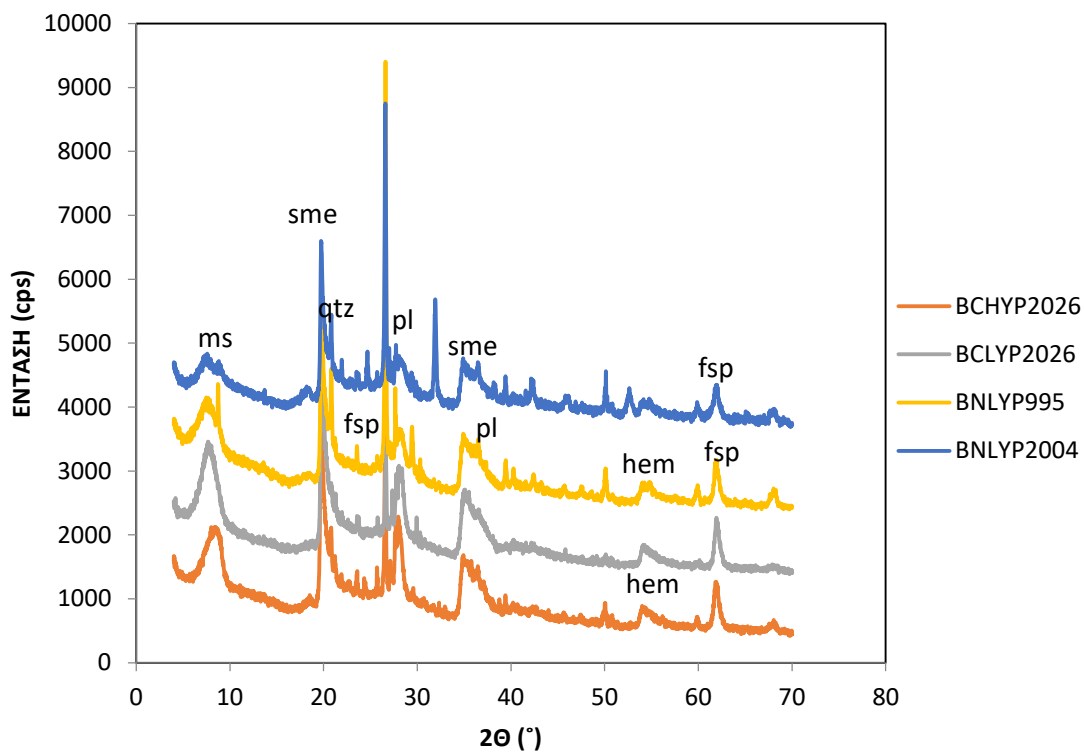
Διάγραμμα 4.5 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς, Μήλος



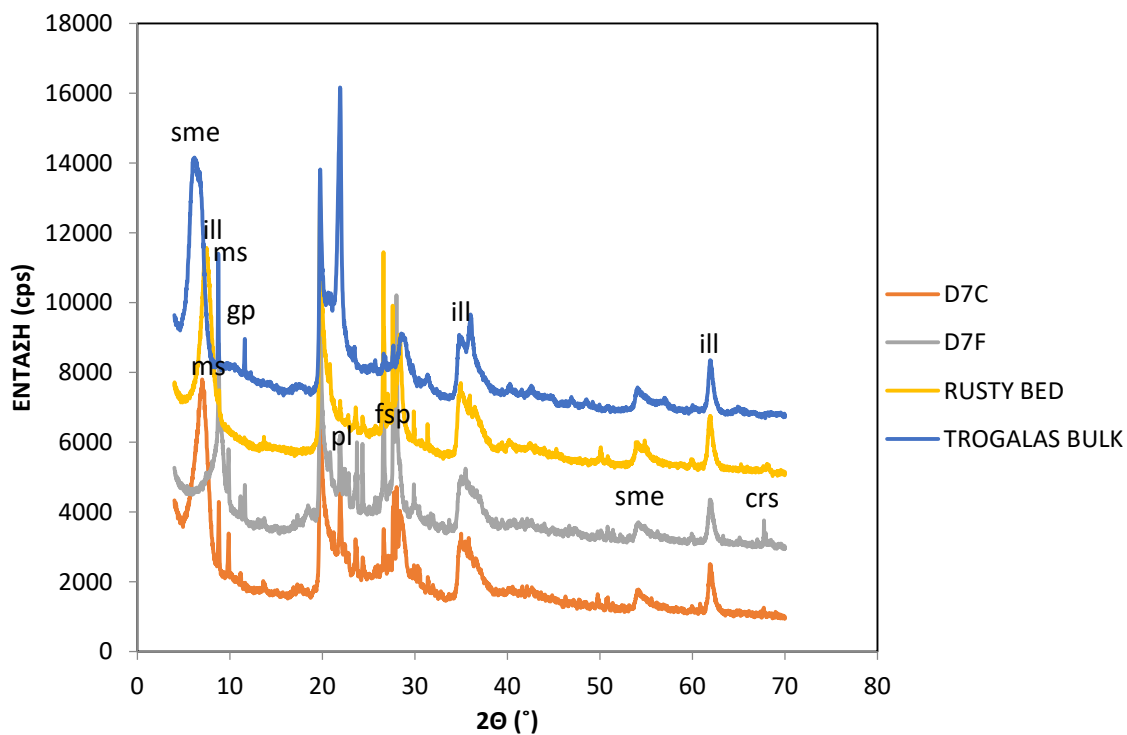
**Διάγραμμα 4.6 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονιτών από προφίλ της Αγκεριάς και Αγίας Ειρήνης, Μήλος**



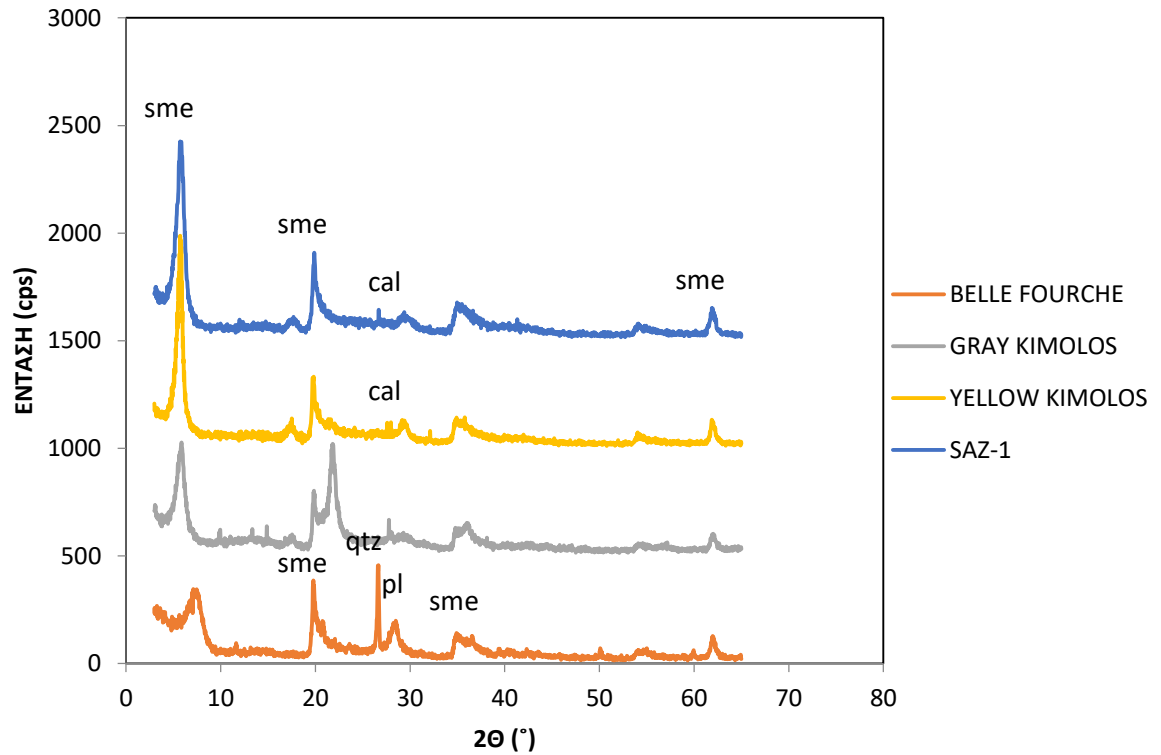
**Διάγραμμα 4.7 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονίτη από το Wyoming (U.S.A.)**



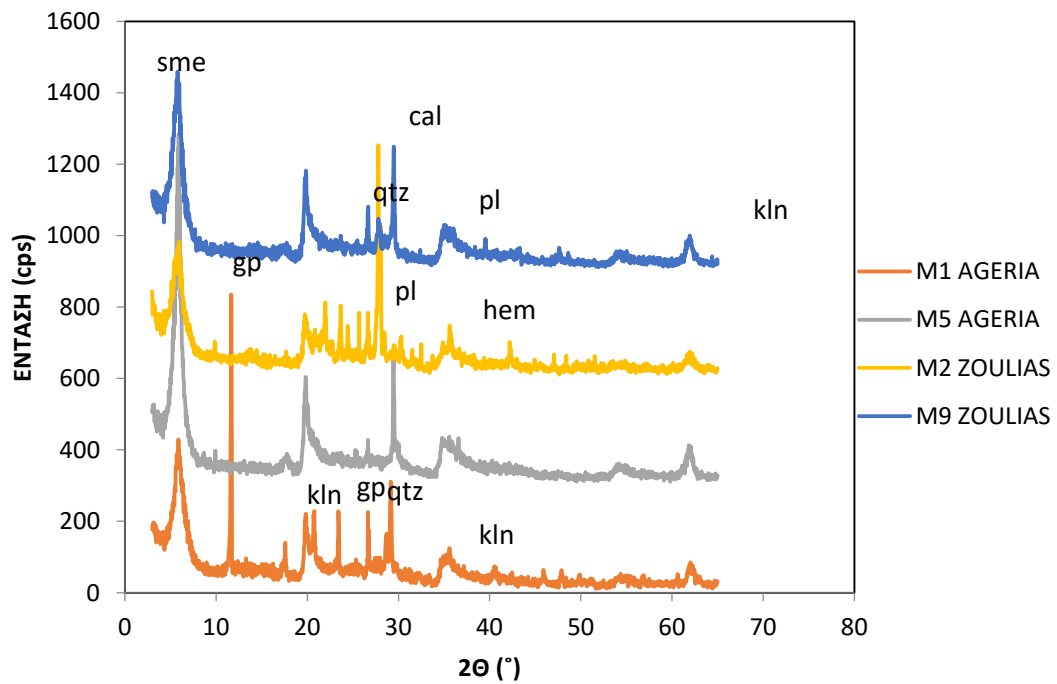
Διάγραμμα 4.8 - Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μπεντονίτη από το Wyoming (U.S.A.)



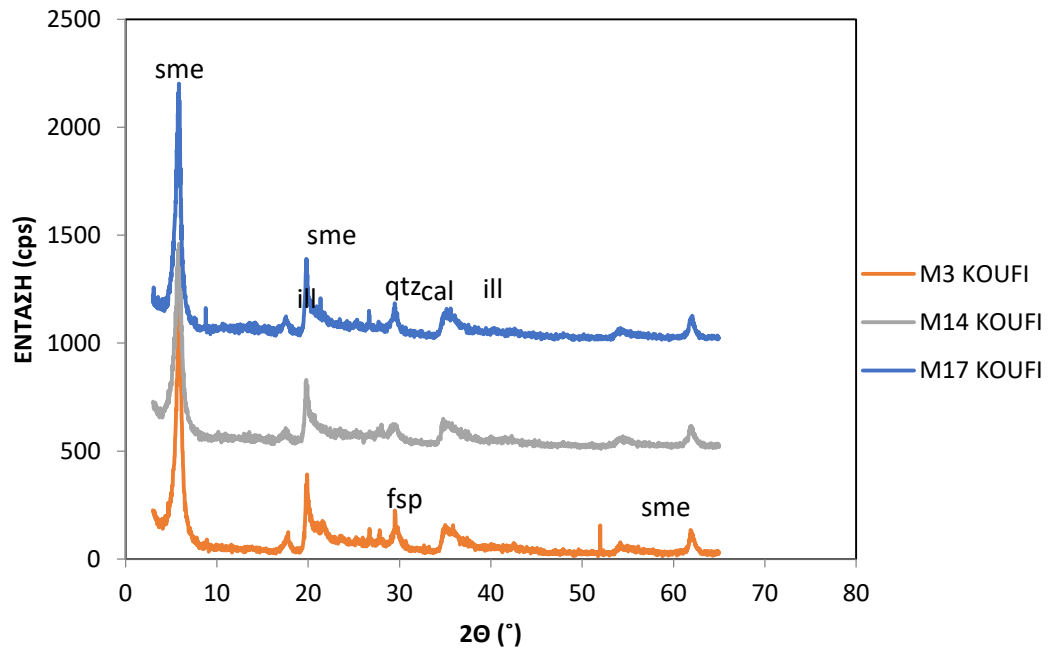
Διάγραμμα 4.9 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από το Wyoming και το προφίλ Τρογαλάς της Μήλου



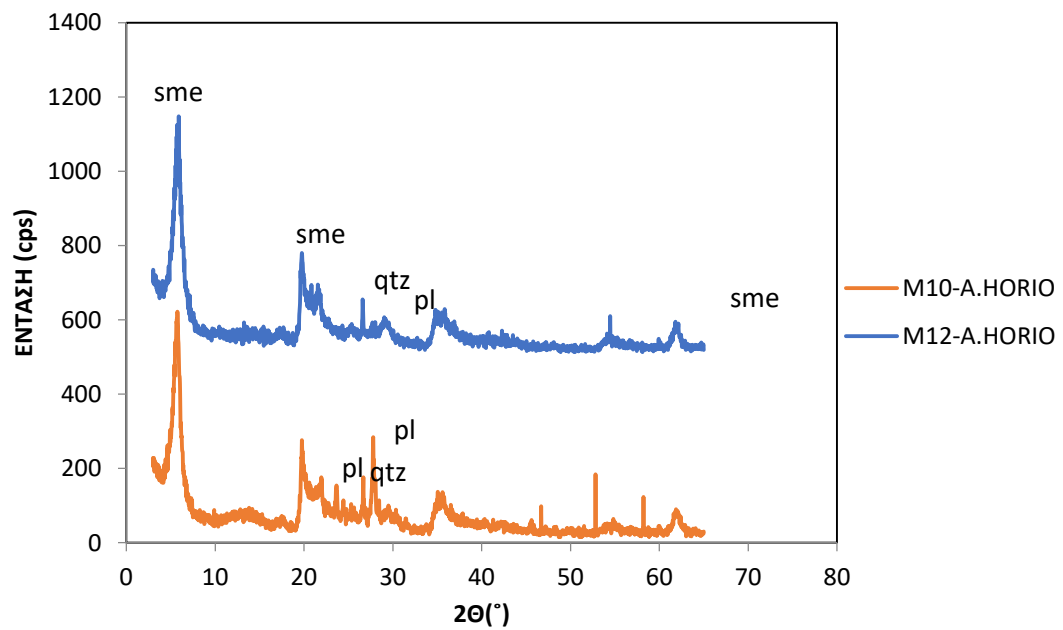
Διάγραμμα 4.10 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Κίμωλος και Belle Fourche των ΗΠΑ



Διάγραμμα 4.11 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Αγγερίά-Ζούλιας

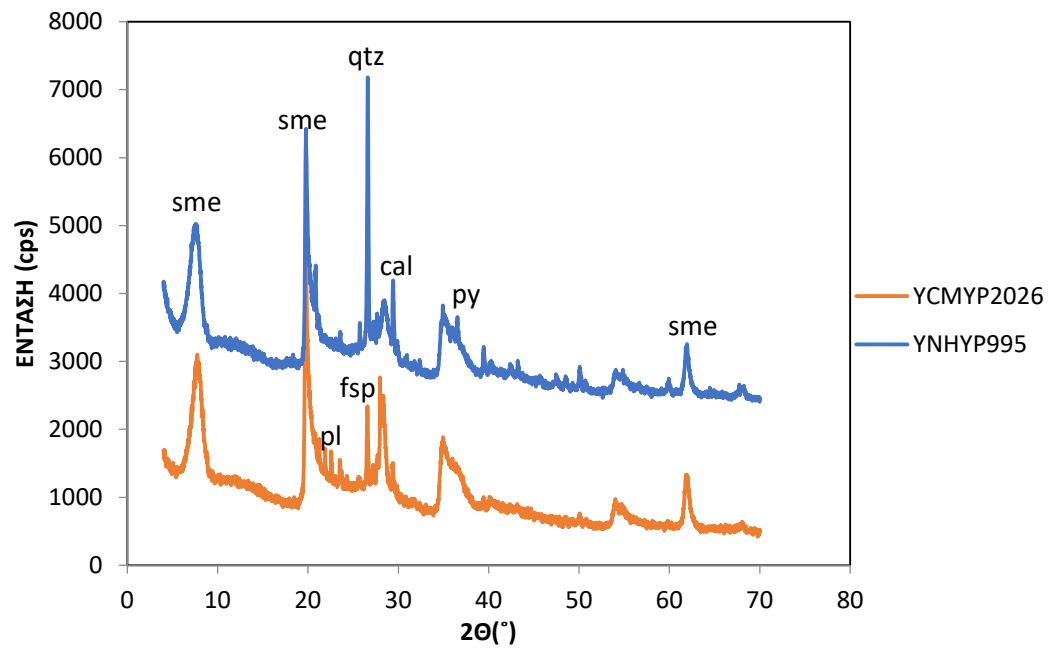


Διάγραμμα 4.12 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Κουφή.



Διάγραμμα 4.13 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από τα προφίλ Α. Χωρίο





Διάγραμμα 4.14 - Ακτινοδιαγράμματα για δείγματα μπεντονίτη από το Wyoming των ΗΠΑ

## Συμπεράσματα – Συζήτηση - Προτάσεις

### 5.1 Συμπεράσματα- Συζήτηση

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μπετονιτών από Ελλάδα και ΗΠΑ. Οι ιδιότητες του μπετονίτη του προσδίδουν μεγάλη αξία λόγω των ποικίλων χρήσεων που μπορεί να αξιοποιηθεί, από χυτήρια έως απορροφητική άμμος υγιεινής κατοικίδιων. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Στα 49 δοκίμια που εξετάστηκαν συνολικά, προσδιορίστηκαν τα οποία 4 έως 11 ορυκτολογικές φάσεις. Οι φάσεις αυτές αντιπροσωπεύουν ένα μεγάλο φάσμα διαφόρων κατηγοριών ορυκτών, συγκεκριμένα τα αργιλικά, πυριτικά, ανθρακικά, θειικά και οξείδια. Κυριότερη παρατήρηση η οποία ήταν αναμενόμενη βάσει της θεωρητικής ανάλυσης είναι η παρουσία του σμεκτίτη σε όλα τα δείγματα ανεξαιρέτως προέλευσης με ποσοστά τα οποία κυμαίνονται από 55% έως και 98%. Ο ασβεστίτης αποτελεί τη δεύτερη πιο κοινή φάση, καθώς εντοπίστηκε στα 40 από τα 50 δείγματα με ποσοστά τα οποία από 0.7% έως και 16.6%. Τα μεγαλύτερα ποσοστά του ασβεστίτη παρουσιάζονται σε δείγματα που προέρχονται από τον ελλαδικό χώρο και πιο συγκεκριμένα από τη περιοχή της Αγκεριάς στη Μήλο.

Με φθίνουσα σειρά αναφορικά με το ποσοστό συμμετοχής στον μπετονίτη απαντούν χαλαζίας, ορυκτά της ομάδας των αστρίων (πλαγιόκλαστα, καλιούχοι άστριοι) και γύψος. Σε επουσιώδη ποσοστά συμμετοχής εμφανίζονται ιλλίτης, χλωρίτης, δολομίτης, καολινίτης, βιοτίτης, ανατάσης,

Ο γιαροσίτης, σιδερίτης, χριστοβαλίτης, καιμοσχοβίτης, με την παρουσία τους να μην είναι σταθερή σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα. Από τα παραπάνω ορυκτά μπορεί να προκύψει η εικασία πως οι σμεκτίτες, τα ανθρακικά, η γύψος, ο χλωρίτης, ο καολινίτης, ο μοσχοβίτης/ιλλίτης, και γιαροσίτης αποτελούν δευτερογενείς φάσεις που προέκυψαν μετασωματικά εις βάρος πρωτογενών ορυκτών και υέλου κατά τη διαδικασία της υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Οι άστριοι, ο χαλαζίας, ο βιοτίτης, ο χριστοβαλίτης (υψηλών θερμοκρασιών/χαμηλών πιέσεων πολύμορφο του  $\text{SiO}_2$ ), και ο ανατάσης είναι κοινά συστατικά ηφαιστειακών πετρωμάτων, άρα μπορούν να θεωρηθούν υπολειμματικές φάσεις από το μητρικό πέτρωμα.

Παρατηρείται ότι τα δείγματα τα οποία προέρχονται από τον ελλαδικό χώρο και κυρίως την Αγκεριά και τη Τρογαλά της Μήλου περιέχουν κυρίως σμεκτίτη, ασβεστίτη, χαλαζία, γύψο και ιλλίτη, μεσημείο αναφοράς την υψηλή περιεκτικότητα σε ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη η οποία προσεγγίζει ποσοστό το 90%. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ο μπεντονίτης από τη Μήλο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη καθαρότητα μεταξύ των εξεταζόμενων δειγμάτων, καθώς περιέχει μόνο πέντε ορυκτολογικές φάσεις και είναι πλουσιότερος σε σμεκτίτη. Η σύσταση του αυτή τον καθιστά καλύτερο ποιοτικά κυρίως στο τομέα της βιομηχανίας μετάλλου (χυτήρια και παραγωγή σιδήρου), αλλά και σε γεωτρήσεις και στη κεραμική τέχνη συγκριτικά με μπεντονίτες προερχόμενους από την Αμερική.

Ακόμη παρατηρήθηκε ότι δείγματα μπεντονίτη που προέρχονται από την ίδια περιοχή (Αγκεριά, Μήλος) παρουσιάζουν, παρόμοια ακτινοδιαγράμματα.

## **5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα**

A) Περαιτέρω έρευνα και σύγκριση της ποιότητας των μπεντονιτών του ελλαδικού χώρου σε σχέση με κοιτάσματα του εξωτερικού καθώς και η ένταξη του φορτίου κρυσταλλικής δομής σε αυτή τη μελέτη.

B) Λεπτομερή μελέτη και ανάλυση για τον προσδιορισμό του επιμέρους ορυκτολογικού τύπου του σμεκτίτη για το αν πρόκειται για μοντμοριλλονίτη ή βειδελίτη ανά περιοχή με απώτερο σκοπό τη σωστή αξιοποίηση του μπεντονίτη στη βιομηχανία και τον ακριβή χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων του.

Γ) Ενδιαφέρον θα είχε η περαιτέρω ιστολογική και ορυκτοχημική μελέτη λεπτών τομών η εμπλουτισμάτων των δειγμάτων, έτσι ώστε να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι πρωτογενείς και δευτερογενείς φάσεις, και να γίνει μία πετρολογική προσέγγιση των μηχανισμών και των συνθηκών σχηματισμού τους.

## Βιβλιογραφία

- BISH D. L. and HOWARD S. A. (1988), Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method
- BISH D.L. and POST J.E (1993), Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method.
- Brown, I. H. (2014). *European Mineral Statistics 2008- 12 A product of the World Mineral Statistics database*. Keyworth, Nottingham: British Geological Survey
- Christidis, G. & Scott, P.W. (1993) Laboratory evaluation of bentonites. *Industrial Minerals*, 311, 51–57.
- Christidis, G. (1992). *Origin Physical And Chemical Properties Of The Bentonite Deposits From The Aegean Islands Of Milos, Kimolos And Chios*.
- Christidis, G. E., & Eberl, D. D. (2003). Determination of layer-charge characteristics of smectites. *Clays and Clay Minerals*, 51(6), 644-655
- Chung, F.H., 1974, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix flushing method of quantitative multicomponent analysis. *Jour. of Applied Crystallography*, v. 7, p. 519-525
- Clem, A. G., & Doehler, R. W. (1961). Industrial applications of bentonite. *Clays and Clay minerals*, 10(1), 272-283.
- Connolly R. James, C. (2012). *Introduction Quantative X-Ray Diffraction Methods*. for EPS400, Introduction to X-Ray Powder Diffraction.
- Eisenhour, D. D., & Brown, R. K. (2009). Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, 5(2), 83-88.
- Eisenhour, D., & Reisch, F., (2006), Industrial minerals and rocks: Commodities, markets, and uses, *Bentonite*. 357-368
- Goehner, R. P. (1982). X-ray diffraction quantitative analysis using intensity ratios and external standards. In *Advances in X-ray Analysis* (pp. 309-313). Springer US.
- Grim, R.E and Güven, N. (1978), « Bentonites », Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. GOEHNER, R. P. (1982). *Adv. X-ray Anal.* 25, 309-313
- Grim, R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York, 422 pp.
- GUALTIERI, A.F. & BRIGNOLI, G., 2004. Rapid and accurate quantitative phase analysis using a fast detector. *Journal of Applied Crystallography*, 37: 8-13.
- Güven N. (1988). Smectite. In: Baley S.W. (Editor). *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Vol. 19 (pp. 497-559).
- Güven, N., & Fripiat, J. J. (1992). The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure. *Clays and Clay Minerals*, 40(4), 457-461.
- Hill, R. J., and Howard, C. J. (1987). “Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method,” *J. Appl. Crystallogr.* 20, 467–474.

- Hubbard, C. R., Robbins, C. R., & Snyder, R. L. (1983). XRD Quantitative Phase Analysis Using the NBS\* Quant82 System. In *Advances in X-Ray Analysis* (pp. 149-156). Springer US.
- Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray powder diffractometry* (No. 543.427 JEN).
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E., 1974. X-ray powder diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley, New York, 992 pp.
- Knight, W. C. (1898). Bentonite: Engineering Mineralogy Journal, v. 66.
- MADSEN, I.C., SCARLETT, N.V.Y., CRANSWICK, L.M.D. & LWIN, T., 2001. Outcomes of the International Union of Crystallography commission on powder diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 1a to 1h. *Journal of Applied Crystallography*, 34: 409-426.
- Pawloski, G. A. (1985). Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 70(7-8), 663-667.
- Post, J. E., & Bish, D. L. (1989). Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Modern Powder Diffraction*, 20, 277-308.
- Rietveld, H. M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65-71.
- Ross, C. S., & Shannon, E. V. (1926). The minerals of bentonite and related clays and their physical properties 1. *Journal of the American Ceramic Society*, 9(2), 77-96.
- Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), 185-187.
- Wright, P. C. (1968). The Meandu creek bentonite—a reply.
- Αμπελοοινική, Α. (2014). *Μπετονίτης*. Πυλαία: <http://www.ampelooeniki.gr/wp-content/uploads/pdf/oilogika/statheropoiisi/Bentonit.pdf>.
- Αντωνάρης, Α. (2015). *Χαρακτηρισμός Σμεκτιτών σε Εμπορικούς Μπετονίτες*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- Καντηράνης, Φ. Δ. (2005). *Μελέτη Δεσμευτικής Ικανότητας του Μπετονίτη της Μήλου και του Αταπουλίτη των Γρεβενών*. Θεσσαλονίκη: 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας & Γεωχημείας
- Κωστάκης, Γ. (1999), «Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Λύτρα, Α. (2016). *Ρεολογικές Ιδιότητες Πόλφων Μπετονίτη μετά απο Ωρίμανση σε Υψηλές Θερμοκρασίες*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- Λύτρα, Α. (2016). *Ρεολογικές Ιδιότητες Πόλφων Μπετονίτη μετά απο Ωρίμανση σε Υψηλές Θερμοκρασίες*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

- Μακρή, Π (2011), *Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε μπετονίτες της νήσου Μήλου και επίδραση του σε φυσικές ιδιότητες των μπετονιτών*, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- Περδικάτσης Β. (Χανιά, 2003). Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (Κλασικές μέθοδοι – Μέθοδος RIETVELD).
- ΥΠΕΚΑ, Υ. (2011). *Ετήσια Στατιστικά Στοιχεία Μεταλλείων - Λατομείων για το 2011*. Αθήνα: Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.
- ΥΠΕΚΑ, Υ. (2014). *Η Εξορυκτική - Μεταλλουργική Δραστηριότητα στην Ελλάδα. Στατιστικά Δεδομένα για την Διετία 2012 - 2013*. Αθήνα: Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής
- Χριστίδη, Μ. ., (1993). *Διεργασίες Δημιουργίας Καολινιτών στους Μπετονίτες της Μήλου και η Επίδραση τους στις Φυσιοχημικές Ιδιότητες των Μπετονιτών*. Αθήνα: Πρακτικά 6ου Συνεδρίου Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας.

